

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RICARDO KERTSCHER

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE NIÓBIO
NITRETADO POR PLASMA

CURITIBA

2015

RICARDO KERTSCHER

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE NIÓBIO
NITRETADO POR PLASMA

Dissertação apresentada como requisito para obter o grau de Mestre em Engenharia Mecânica, do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.

CURITIBA

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

RICARDO KERTSCHER


ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE NIÓBIO NITRETADO POR PLASMA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Kleber Daum Machado
UFPR



Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
UFPR



Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke
UFPR

Curitiba, 20 de agosto de 2015.

FICHA CATALOGRÁFICA

K41e

Kertscher, Ricardo

Estudo da resistência à cavitação de nióbio nitretado por plasma/ Ricardo Kertscher. – Curitiba, 2015.

144 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Orientador: Silvio Francisco Brunatto .

Bibliografia: p. 117-122.

1. Nióbio. 2. Nitruração. 3. Cavitação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Brunatto, Silvio Francisco. III. Título.

CDD: 669.9679

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao meu professor e orientador Dr. Eng. Silvio Francisco Brunatto por toda orientação e paciência;

Ao LABSOLDA – UFSC, nas pessoas da Eng^a. Cleide Marqueze e prof. Dr. Jair Carlos Dutra, pela disponibilização do equipamento de ensaio de cavitação;

Ao professor Dr. Giuseppe Pintaúde, por ser sempre prestativo e abrir as portas da UTFPR;

Ao professor Dr. Sérgio Henke, compartilhar seus conhecimentos;

Aos amigos Gismar Shillive de Souza e Rogério Breganon pela ajuda na realização do trabalho;

A Adriano David dos Anjos pela importante discussão sobre o trabalho;

A Sylvia Regina Floriani, por todo o apoio;

A Gustavo Takehara pelo apoio na medição de Rugosidade;

A Sara Blunk pelo apoio no uso de equipamento de nanoindentação;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica;

À empresa Robert Bosch LTDA por todos os recursos fornecidos;

À empresa Spectroscan, especialmente a Ângela Allenstein;

À empresa Metalus pelo auxílio no corte por eletroerosão das amostras;

Aos amigos do Instituto Federal do Paraná – IFPR/Campus Campo Largo;

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo do processo de nitretação por plasma do nióbio com o objetivo de avaliar a influência do tempo de tratamento (série VTO), a temperatura (série VTA) e a composição da mistura gasosa (série VMG) na formação da camada nitretada do nióbio, bem como na resistência ao ensaio de cavitação. Nos estudos de tempo e temperatura foi utilizada a composição de mistura gasosa de 90%N₂ + 10%H₂. Para a série VTO, os estudos foram realizados para os tempos de 1, 2, 3 e 4 h. Na série VTA, as seguintes temperaturas foram utilizadas: 980, 1080 e 1180 °C. Para a série VMG, efetuou-se o estudo de composição da mistura gasosa e os tratamentos foram realizados com as seguintes misturas: 70%N₂ + 10%H₂ + 20% Ar; 50%N₂ + 30%H₂ + 20%Ar e 30%N₂ + 50%H₂ + 20%Ar. A caracterização das amostras foi realizada usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, interferometria 3D, difratometria de raios-X, microdureza e nanoindentação. Os ensaios de cavitação foram conduzidos nas condições com e sem tratamento, conforme a norma ASTM G32-09. Foram investigados os mecanismos de desgaste que ocorrem no ensaio de cavitação do nióbio nitretado. De modo geral, as amostras nitretadas por plasma apresentaram melhor resistência à erosão por cavitação do que as amostras não nitretadas.

Palavras-chave: Nióbio. Nitretação por plasma. Cavitação.

ABSTRACT

In this paper it is presented a study of plasma nitriding process of niobium samples, which aims to evaluate the influence of treatment time (VTO series), temperature (VTA series) and the composition of the gas mixture (VMG series), on the formation of niobium nitrided layer and the behavior of the obtained layers to the cavitation erosion test. In the VTO and VTA series it was used the gas mixture of 90%N₂+10%H₂. For VTO series studies, were conducted for times of 1, 2, 3 and 4 h. In VTA series, the studied temperatures were 980, 1080 and 1180 °C. For VMG series, it was performed using 70%N₂+10%H₂+20%Ar, 50%N₂+30%H₂+20%Ar and 30%N₂+50%H₂+20%Ar, gas mixtures. The characterization of samples was performed using the techniques of scanning electron microscopy, 3D interferometry, XRD, hardness and nanoindentation. The cavitation tests were conducted under the conditions with and without treatment, according to the ASTM G32-09. The wear mechanism occurring in the nitrided layer subjected to the cavitation test was investigated. In general, the plasma nitreded niobium samples showed better resistance to cavitation erosion than non-treated samples.

Keywords: Niobium. Plasma nitriding. Cavitation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama de fases Nb-N, adaptado de ASM Handbook, 1992 [14].....	22
FIGURA 2 - Distribuição do potencial do plasma e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos, [36].	26
FIGURA 3 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento, [37].	27
FIGURA 4 - Estágios de cavitação típicos da curva de tempo por perda de massa acumulada. Adaptado da ASTM G32-09 [3].....	30
FIGURA 5 - Comportamento tensão-deformação esquemático, típico de um aço baixo carbono, adaptado de [48].	33
FIGURA 6 - Exemplos de fraturas: a) Microcavidades na seção de fratura; b) Fratura intergranular, ASM (1992).	35
FIGURA 7 - Amostra de nióbio: a) polida; b) durante o processo nitretação por plasma.....	45
FIGURA 8 - Representação esquemática dos equipamentos usados na nitretação por plasma,	48
FIGURA 9 - Representação esquemática do reator e do suporte da amostra utilizado nos tratamentos de nitretação por plasma, adaptado de [4].	49
FIGURA 10 - Esquema do equipamento de erosão por cavitação vibratória, adaptado da ASTM G32-10 [43].	55
FIGURA 11 - Amostras de nióbio recozido a) Aspecto superficial do polimento feito nas amostras de nióbio recozido; b) Microestrutura do nióbio recozido, polido e atacado quimicamente.	56
FIGURA 12 - Resultado do ensaio de difração por raios-X para Nb não nitretado ..	58
FIGURA 13 - Valores medidos no ensaio de nanoindentação: a) Dureza; b) Módulo de elasticidade.	59
FIGURA 14 - Nióbio não nitretado do ensaio de nanoindentação: a) nanoriscamento; b) Nanodureza.	60

FIGURA 15 - Aspecto de uma cratera no nióbio recozido, cavitado parcialmente, durante 60 min., a ampliação mostra: a) Marcas de fadiga, como estrias; b) Região onde a erosão, tem aspecto é de uma cratera profunda, típica de materiais dúcteis.	62
FIGURA 16 - Curva de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para o nióbio recozido e o nióbio nitretado por 4 h.	64
FIGURA 17 - Aspectos da superfície das amostras: a) Nióbio não nitretado; b) Nitretada por 1 h; c) Nitretada por 2 h; d) Nitretada por 3 h; e e) nitretada por 4 h.	66
FIGURA 18 - Espessura da camada nitretada: a) Nitretada por 1h; b) Nitretada por 2h; c) Nitretada por 3h; d) Nitretada por 4h.	68
FIGURA 19 - Análise de EDS realizado na seção transversal para amostra nitretada por 1 h.	69
FIGURA 20 - Espessura da camada em função de tempo ^{0,5} , para as amostras nitretadas durante os tempos de 1, 2, 3 e 4 h, da série VTO.	70
FIGURA 21 - Valores médios dos parâmetros de rugosidade pelo tempo de nitretação, para série VTO: a) Parâmetro Sq, b) Parâmetro Sz.	71
FIGURA 22 - Resultado do ensaio de difração por raios x para série VTO, comparada entre as medidas de difração por raios-X, para as amostra da série VTO e o nióbio não nitretado.	73
FIGURA 23 - Medidas de microdureza para série VTO, estudo do tempo de nitretação.	74
FIGURA 24 - Indentações com carga de: (a) 25, (b) 50 e (c) 100 gf, para amostra nitretada por 1 h.	75
FIGURA 25 - Indentações com carga de 100 gf para as amostras nitretadas: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h.	75
FIGURA 26 - Medidas de dureza e módulo de elasticidade para série VTO, variação do tempo de nitretação.	76
FIGURA 27 - Detalhes das indentações de nanodureza, para a série VTO: a) Nitretado durante 1 h, b) Nitretado durante 2 h; e c) Nitretado durante 3 h.	78

FIGURA 28 - Teste de riscamento da série VTO. a) Nitretada durante 1h; b) Nitretada durante 2h;	80
FIGURA 29 - Curva de perda de massa acumulada pelo tempo de ensaio, para a amostra de nióbio não nitretado e as amostras nitretadas da série VTO.....	82
FIGURA 30 - Aspectos da superfície das amostras: a) não nitretada; e nitretadas com as seguintes temperaturas: b) 980; c) 1080; d) 1180 °C.	85
FIGURA 31 - Espessura da camada nitretada, com as seguintes temperaturas: a) 980; b) 1080; e c) 1180 °C.	86
FIGURA 32 - Análise de EDS realizado na seção transversal para amostra nitretada a 1180 °C.	87
FIGURA 33 - Variação do logaritmo da espessura da camada de compostos em função do inverso da temperatura absoluta, para a série VTA. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 90%N ₂ + 10%H ₂ , tempo de 90 minutos, pressão de 15 Torr e Vpico de 700 V.	88
FIGURA 34 - Gráficos dos parâmetros de rugosidade para a série VTA: a) Sq; e b) Sz.....	89
FIGURA 35 - Difração por raios-X para série VTA: a) 980 °C; b) 1080 °C; c) 1180 °C; d) Espectro comparativo do ensaio de difração por raios-X em relação ao nióbio não nitretado.....	90
FIGURA 36 - Microdureza em função da carga de ensaio para série VTA, estudo da variação de temperatura de nitretação.....	91
FIGURA 37 - Medidas do módulo de elasticidade e nanodureza para série VTA, estudo da temperatura de nitretação	93
FIGURA 38 - Imagens das nanoindentações para série VTA: a) 980; b) 1080; e c) 1180 °C.	95
FIGURA 39 - Teste de resistência ao risco para a série VTA, a) 980 , b) 1080; e c) 1180 °C.	96
FIGURA 40 - Trincas no teste de resistência ao risco para a série VTA, a) 980, b) 1080; e c) 1180 °C.	96

FIGURA 41 - Curva de perda de massa acumulada pelo tempo de ensaio, para a amostra de nióbio não nitretado e as amostras nitretadas.....	98
FIGURA 42 - Aspectos da superfície das amostras da série VMG, com as misturas gasosas utilizadas: a) Nb não nitretado b) 30%N ₂ + 50%H ₂ + 20%Ar, c) 50%N ₂ + 30%H ₂ + 20%Ar; e d) 70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar.	101
FIGURA 43 - Espessura da camada nitretada para série VMG: a) 30 %N ₂ +50%H ₂ +20%Ar; b) 50%N ₂ +30%H ₂ +20%Ar; e c) 70%N ₂ +10%H ₂ +20%Ar.....	102
FIGURA 44 - Espessura da camada nitretada da série VMG, em função da porcentagem de nitrogênio.....	102
FIGURA 45 - Parâmetros de rugosidade em função da porcentagem de nitrogênio, usada para mistura gasosa na NPP da série VMG. a) Parâmetro Sa; b) Parâmetro Sz	104
FIGURA 46- Espectro comparativo do ensaio de difração por raios x para série VMG em relação ao nióbio puro. Com as seguintes misturas gasosas: 30%N ₂ + 50%H ₂ + 20%Ar; 50%N ₂ + 30%H ₂ + 20%Ar; 70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar.....	105
FIGURA 47 - Medidas de microdureza para série VMG, estudo da variação da mistura gasosa.....	106
FIGURA 48 - Medidas de nanodureza e módulo de elasticidade para série VMG, estudo da variação da mistura gasosa.....	108
FIGURA 49 - Detalhes das indentações de nanodureza com trincas radiais da série VMG:a) 30%N ₂ + 50%H ₂ + 20%Ar; b) 50%N ₂ + 30%H ₂ + 20%Ar; c)70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar.	109
FIGURA 50 - Detalhes do teste de resistência ao risco para a série VMG, com as seguintes misturas gasosas: a) 30%N ₂ + 50%H ₂ + 20%Ar; b) 50%N ₂ + 30%H ₂ + 20%Ar; c) 70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar.....	111
FIGURA 51 - Curva de perda de massa acumulada pelo tempo de ensaio, para a amostra de nióbio não nitretado e as amostras nitretadas da série VMG.	113
FIGURA 52 - Trincas e micro crateras de cavitação, amostra nitretada por plasma por 3h, e exposta ao ensaio de cavitação durante 180 min. Nota-se a superfície com aspecto ondulado.	138

FIGURA 53 - Amostra da série VTO, nitretada por plasma durante 1 h e cavitada por 180 min. A superfície apresenta crateras ("pits") onde é possível notar as trincas propagando-se ao redor da cratera.....	139
FIGURA 54 - Amostra da série VTA, na condição de nitretação 1180 °C, cavitada durante 6 h. As imagens mostram a mesma região de cavitação em diferentes ampliações: a) 500 X; b) 5 kX; e	140
FIGURA 55 - Superfície cavitada por 600 min, da amostra da série VMG, nitretada durante 2 h, com a composição de mistura gasosa de 30%N ₂ , 50%H ₂ e 20%Ar, em diferentes ampliações: a) 1 kX; b) 5 kX; c) 15 kX; d) 50 kX.	142
FIGURA 56 - Superfície cavitada durante 720 min, imagens na mesma região da amostra nitretada com 70%N ₂ +10%H ₂ + 20%Ar, durante 2h da série VMG, em diferentes ampliações: a) 500X; b) 5 kX; c) 15 kX; d) 50 kX.	143
FIGURA 57 - As imagens de MEV da erosão por cavitação da superfície nitretada por 4h, por tempo de teste de 960 min (16 h), com duas ampliações diferentes. a) ondulações e crateras profundas, b) Estrias ou marcas de fadiga.	144

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores de rugosidade 3D para o nióbio não nitretado.....	57
TABELA 2 - Perda de massa acumulada e taxa média de erosão para o nióbio não nitretado	61
TABELA 3 - Perda de massa acumulada e taxa média de erosão para amostra NPP durante 4h.....	63
TABELA 4 - Valores médios e desvio padrão determinados para espessura da camada nitretada para o estudo do tempo de nitretação.	67
TABELA 5 - Valores de microdureza, medidos com as cargas de 25, 50, 100 e 200 (gf).....	73
TABELA 6 - Resultados do teste de resistência ao risco para a série VTO	79
TABELA 7 - Perda de massa acumulada para amostra não nitretada e para as amostras nitretadas durante os tempos de 1, 2, e 3 h, da série VTO.	81
TABELA 8 - Valores da taxa de erosão média, para nióbio nitretado da série VTO.	82
TABELA 9 - Valores encontrados para tempo de incubação nominal e taxa de erosão máxima referente as amostras nitretadas da série VTO.	83
TABELA 10 - Valores de média e desvio padrão obtidos para espessura da camada nitretada.	86
TABELA 11 - Resultados de microdureza com as cargas de 25, 50, 100 e 200 (gf), para a série VTA.	92
TABELA 12 - Valores obtidos no teste de resistência ao risco, para a série VTA.....	95
TABELA 13 - Perda de massa acumulada para a série VTA, estudo da variação de temperatura, comparação das amostras nitretadas usando como referência a amostra não nitretada.	97
TABELA 14 - Taxa média de erosão para a série VTA, estudo da variação de temperatura.....	99
TABELA 15 - Período de incubação e taxa de erosão máxima para as amostras nitretadas,	99

TABELA 16 - Valores médios e desvio padrão determinados para espessura da camada nitretada para o estudo da variação da mistura gasosa.	102
TABELA 17 - Valores de média e desvio padrão de microdureza, medido com as cargas de 25, 50, 100 e 200 (gf), para a série VMG.	106
TABELA 18 - Resultados do teste de resistência ao risco para série VMG.	110
TABELA 19 - Perda de massa acumulada para amostra não nitretada e para as amostras nitretadas da série VMG.	112
TABELA 20 - Taxa média de erosão para Nb não nitretado e Nb nitretado com vários tempos de nitretação.	114
TABELA 21 - Tempo de incubação nominal e taxa de erosão máxima para as amostras de nióbio não nitretado e nitretado da série VMG.	114

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASM	American Society of Materials
ASTM	American Society For Testing and Materials
BSE	Backscattered Electrons Detector
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
DDP	Diferença de Potencial Elétrico
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Energy Dispersed Spectroscopy
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
HCP	Hexagonal Compacta
HV	Hardness Vickers
ISO	International Organization for Standardization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPP	Nitretação por Plasma
PIN	Período de Incubação Nominal
PI	Período de Incubação
PMA	Perda de Massa Acumulada
sccm	Standard Cubic Centimeter per Minute
TEM	Taxa de Erosão Máxima
TME	Taxa Média de Erosão
t_{ON}	Tempo de pulso ligado da fonte
t_{ON+OFF}	Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte
Vpico	Tensão de pico
Vp	Potencial do Plasma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS DA PESQUISA	19
1.1.1	Objetivo Geral.....	19
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	NIÓBIO.....	21
2.2	SISTEMA Nb-N	22
2.2.1	Fase -Nb ₂ N	23
2.2.2	Fase -NbN.....	24
2.3	DESCARGAS LUMINESCENTES (PLASMA)	24
2.4	TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA	27
2.5	CAVITAÇÃO	29
2.6	MECANISMOS DE FRATURA.....	32
2.6.1	Fratura Dúctil	33
2.6.2	Fratura Frágil	34
2.6.3	Mecanismos de desgaste na cavitação de materiais dúcteis	35
2.6.4	Mecanismos de desgaste na cavitação de materiais frágeis.....	37
2.7	TOPOGRAFIA.....	40
2.8	NANOINDENTAÇÃO	42
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1	MATÉRIA-PRIMA E CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45
3.1.1	Preparação das amostras.....	46
3.1.1.1	<i>Preparação para nitretação.....</i>	<i>46</i>
3.1.1.2	<i>Ataque químico no nióbio recozido</i>	<i>46</i>
3.1.1.3	<i>Ataque químico no nióbio recozido</i>	<i>47</i>
3.2	REATOR DE PLASMA.....	47
3.3	NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS DE NIÓBIO	50
3.3.1	Estudo da influência da variação do tempo (Série VTO)	50
3.3.2	Estudo da influência da variação do temperatura (Série VTA)	51
3.3.3	Estudo da composição da mistura gasosa (Série VMG)	51
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA	51
3.4.1	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	51
3.4.2	Caracterização da topografia (rugosidade) superficial	52
3.4.3	Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)	52
3.4.4	Caracterização por microdureza.....	52
3.4.5	Caracterização por nanoindentação.....	53

3.4.5.1	<i>Caracterização por nanodureza</i>	53
3.4.5.2	<i>Caracterização por teste de resistência ao risco</i>	53
3.4.6	Ensaio de cavitação nas amostras de nióbio	54
3.4.6.1	<i>O aparato para ensaio de cavitação</i>	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRAS DE NIÓBIO NÃO NITRETADO	56
4.1.1	Microestrutura e Aspecto Superficial	56
4.1.2	Rugosidade 3D	56
4.1.3	Difratometria de raios-x (DRX)	57
4.1.4	Microdureza (Vickers)	58
4.1.5	Nanoindentação	58
4.1.5.1	<i>Dureza</i>	59
4.1.5.2	<i>Teste de resistência ao risco</i>	60
4.1.6	Cavitação do nióbio não nitretado	61
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLAMA	61
4.2.1	Resultados preliminares: cavitação de uma amostra de nióbio nitretada por plasma	62
4.2.2	Caracterização da série VTO	65
4.2.2.1	<i>Caracterização por microscopia eletrônica de varredura</i>	65
4.2.2.2	<i>Caracterização da topografia superficial</i>	70
4.2.2.3	<i>Caracterização por difratometria de raios-x (DRX)</i>	72
4.2.2.4	<i>Caracterização por microdureza</i>	72
4.2.2.5	<i>Caracterização por nanoindentação</i>	75
4.2.2.6	<i>Caracterização por teste de resistência ao risco</i>	78
4.2.2.7	<i>Ensaio de cavitação nas amostras de nióbio da série VTO</i>	80
4.2.3	ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA (SÉRIE VTA)	84
4.2.3.1	<i>Caracterização por microscopia eletrônica de varredura</i>	84
4.2.3.2	<i>Caracterização da rugosidade superficial</i>	88
4.2.3.3	<i>Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)</i>	89
4.2.3.4	<i>Caracterização por microdureza</i>	91
4.2.3.5	<i>Caracterização por nanoindentação</i>	92
4.2.3.6	<i>Caracterização por teste de resistência ao risco</i>	95
4.2.3.7	<i>Ensaio de cavitação nas amostras de nióbio</i>	97
4.2.4	ESTUDO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA	100
4.2.4.1	<i>Caracterização por microscopia eletrônica de varredura</i>	100
4.2.4.2	<i>Caracterização da rugosidade 3D</i>	103
4.2.4.3	<i>Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)</i>	103

4.2.4.4	<i>Caracterização por microdureza Vickers.....</i>	<i>105</i>
4.2.4.5	<i>Caracterização por nanoindentação</i>	<i>107</i>
4.2.4.6	<i>Caracterização por teste de resistência ao risco.....</i>	<i>110</i>
4.2.4.7	<i>Ensaio de cavitação nas amostras de nióbio</i>	<i>111</i>
5	CONCLUSÃO.....	115
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
	REFERÊNCIAS.....	117
	APÊNDICE A	123
	APÊNDICE B	127
	APÊNDICE C	129
	APÊNDICE D	134
	APÊNDICE E	135

1 INTRODUÇÃO

O desgaste de erosão por cavitação é conhecido por danificar equipamentos, como hélices ou pás de turbinas hidráulicas. É caracterizado pela formação cíclica e o colapso de bolhas numa superfície sólida em contato com um fluido. O desgaste de material progride pela formação de crateras ("pits") na superfície e exige especial atenção de pesquisadores e engenheiros, principalmente em usinas de geração de energia, devido aos altos custos relacionados à manutenção preventiva e corretiva de componentes de máquinas hidráulicas, que estão continuamente expostos a cavitação [1].

A resistência relativa dos materiais a erosão por cavitação é normalmente determinada pela medida de perda de massa em laboratório, e isso pode ser representado, por exemplo, através do período de incubação nominal e máxima taxa de erosão [2].

O comportamento do nióbio puro, exposto ao ensaio de cavitação de acordo com ASTM G-32, foi investigado na referência [2]. Com o objetivo de determinar o potencial do nióbio como um material a ser usado na fabricação de componentes de máquinas hidráulicas, concluiu-se que o mecanismo de falha de erosão por cavitação do nióbio recozido ocorre numa sequência de eventos, abrangendo o efeito de encruamento, fratura de "debris" aliado ao efeito de fadiga e formação de trincas. Constatou-se que o nióbio recozido apresenta período de incubação nominal semelhante ao aço CA-6NM, porém com um aumento relativo da taxa de erosão máxima [2].

Por outro lado, nos últimos anos, nitretos, carbetos, carbonitretos de metais refratários tem sido foco de estudos, por apresentarem propriedades altamente desejadas como elevado ponto de fusão, elevada dureza, estabilidade térmica e resistência a corrosão [3, 4].

O processo de nitretação por plasma vem sendo usado em muitas aplicações industriais com o objetivo de melhorar as propriedades nas superfícies tratadas, dentre elas, destacam-se a resistência à fadiga, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, aumento da dureza superficial e redução do coeficiente de atrito [4]. Ainda, na referência [4], a nitretação por plasma de nióbio puro foi também investigada e os tratamentos realizados na faixa de temperatura de 500 – 1080 °C

com o objetivo de alterar as características da superfície de material. Verificou-se forte aumento da dureza superficial variando na ordem de 2,5 GPa para nióbio puro não nitretado a 21 GPa na condição da camada nitretada, sendo este resultado atribuído à formação de ϵ -NbN e ϵ -Nb₂N, na camada nitretada. Além disso, foram observadas alterações significativas na morfologia da superfície e rugosidade das amostras tratadas para as condições estudadas e esses resultados foram discutidos considerando o "sputtering" e o efeito de bombardeamento das espécies de plasma [4].

De um modo geral, a NPP tem sido aplicada com sucesso no sentido de melhorar o comportamento de materiais à cavitação [5, 6, 7].

Na literatura especializada encontra-se um grande número de trabalhos de pesquisa sobre o comportamento à cavitação de metais puros e de ligas metálicas, porém poucos trabalhos sobre o comportamento de cerâmica de engenharia e/ou em fase cerâmica [8-11]. Este aspecto envolvendo o estudo do comportamento à cavitação de fases cerâmicas merece especial atenção no presente trabalho, pois conforme observado por Borcz *et al.* na referência [4], a camada nitretada em substratos de nióbio é essencialmente constituída de fases de nitretos tipicamente cerâmicos.

Assim, a utilização da técnica de nitretação por plasma aplicada a substratos de nióbio puro, para fins de se estudar o comportamento do nióbio nitretado por plasma ao ensaio de cavitação, é o foco principal do presente trabalho, o qual visa determinar de forma comparativa as principais diferenças entre o comportamento das superfícies metálicas e cerâmicas obtidas para o metal aqui estudado.

1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral é estudar a resistência à erosão por cavitação do nióbio nitretado por plasma.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Estudar a influência do tempo de tratamento na resistência à erosão por cavitação das superfícies nitretadas;
- Estudar a influência da temperatura de tratamento na resistência à erosão por cavitação das superfícies nitretadas;
- Estudar a influência da composição da mistura gasosa utilizada no tratamento e na resistência à erosão por cavitação das superfícies nitretadas;
- Correlacionar as características e propriedades das superfícies nitretadas, tais como dureza, módulo de elasticidade, parâmetros de rugosidade e fases das camadas obtidas com a resistência à erosão por cavitação das mesmas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NIÓBIO

O nióbio é um metal com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, número atômico 41, com temperatura de fusão de 2469 °C. É um metal refratário e dúctil, tendo densidade de 8570 Kg/m³ [12,13].

As suas propriedades mecânicas são muito dependentes do teor de elementos intersticiais. Quando fundido, deve-se evitar contaminantes tais como oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio, tanto quanto possível. Técnicas de alto vácuo são utilizadas para purificar nióbio no estado sólido em temperaturas acima de 1980°C, por meio de volatilização de óxido de nióbio NbO₂ [12,13].

Para fins de informação, o nióbio de alta pureza recozido apresenta dureza de 80 HV, limite de resistência à tração 275 MPa, tensão de escoamento de 207 MPa, módulo de elasticidade de 103 GPa, e um alongamento elevado. Apresenta temperatura de recristalização entre 900 e 1200 °C [13].

A primeira informação sobre o uso de nióbio remonta ao ano de 1925, quando foi usado para substituir o tungstênio na produção de aço ferramenta. No início da década de 1930, o nióbio começou a ser usado na prevenção da corrosão intergranular de aços inoxidáveis [12]. Na década de 1950, com o início da corrida espacial, houve um aumento significativo de interesse no nióbio, devido às suas características, principalmente por ser um metal refratário mais leve. Ligas de nióbio do tipo Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr foram criadas para uso nas indústrias aeroespacial e nuclear e para fins quando envolvendo supercondutividade [12].

Equipamentos de ressonância magnética para diagnósticos médicos usam ímãs supercondutores feitos com liga NbTi. Superligas aeronáuticas também usam nióbio. Destas, a mais importante é a IN718 (Ni 53%, Cr 19%, Fe 18.5%, Nb 5.0% e Mo 3.0%), que foi introduzida em 1966. Desde então IN718 foi aperfeiçoado, sendo usado atualmente em aeronaves e turbinas estacionárias [12].

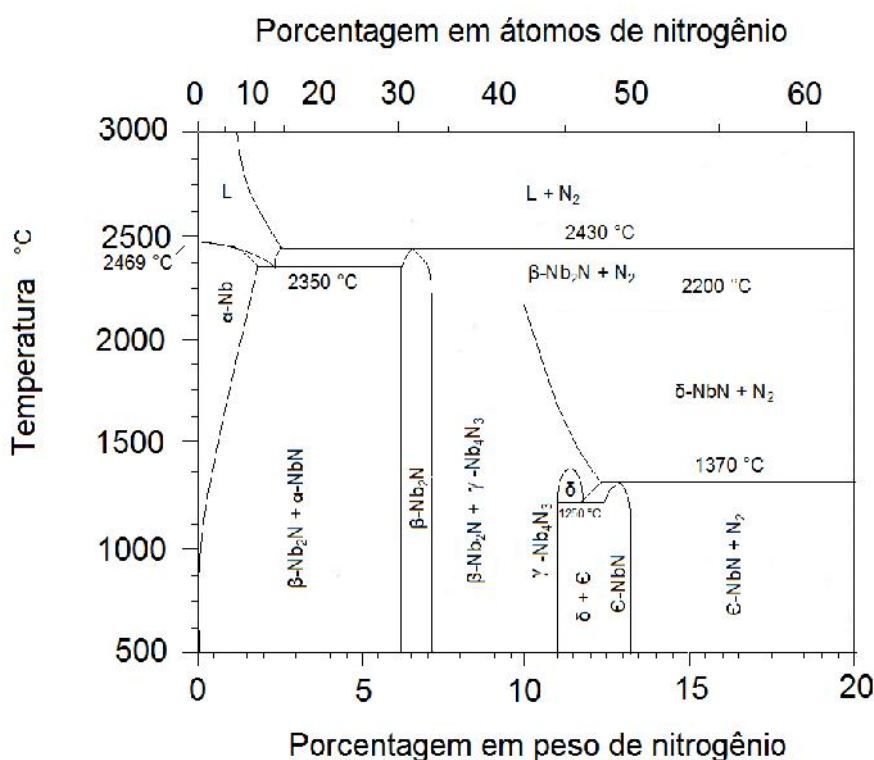
A aplicação mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga, usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão [12, 13].

Em seu estado puro o nióbio oxida-se rapidamente em temperaturas elevadas na presença de oxigênio, mas, quando ligado com o nitrogênio sob a forma de nitretos, observa-se a melhoria nas suas propriedades mecânicas e resistência à oxidação a altas temperaturas [13].

2.2 SISTEMA Nb-N

O diagrama de fases nióbio-nitrogênio, conforme Figura 1, mostra as diversas fases formadas de acordo com a variação de quantidade de nitrogênio e temperatura para as diversas ligas deste sistema. A escala na parte superior do diagrama de fases indica a porcentagem em átomos de nitrogênio, com limite em 63% de nitrogênio, e a escala na parte inferior do diagrama de fases indica a porcentagem em massa, com limite de 20% de nitrogênio.

FIGURA 1 - Diagrama de fases Nb-N, adaptado de ASM Handbook, 1992 [14].



Deve-se destacar no diagrama a temperatura de fusão do nióbio de 2469 °C, bem como as três isotermas deste sistema de 1370, 2200 e 2430 °C, indicando

campos bifásicos onde o nitrogênio molecular, em seu estado gasoso, está presente. Destacam-se cinco campos monofásicos: γ -Nb, β -Nb₂N, δ -Nb₄N₃, ϵ -NbN, ζ -NbN [14]. Há ainda uma reação eutética, na isoterma de 2350 °C com porcentagem aproximada de 2,5% em massa de nitrogênio, onde o nióbio no estado líquido resulta em γ -Nb + β -Nb₂N e uma reação eutetóide, acima da isoterma 1250 °C, encontra-se a fase δ -Nb₄N₃, e abaixo temos ϵ -NbN + ζ -NbN, com porcentagem aproximada de 11,5 % em massa de nitrogênio.

As camadas nitretadas no processo de nitretação por plasma são formadas pelo conjunto de reações físico-químicas acima apresentadas. Por sua vez, nitretos de metais refratários apresentam propriedades altamente desejáveis como estabilidade térmica, elevado ponto de fusão, elevada dureza e resistência à corrosão [24]. Dos nitretos de nióbio mais comumente estudados podem-se destacar o β -Nb₂N (hexagonal compacta), δ -Nb₄N₃ (tetragonal), ϵ -NbN (cúbico de corpo centrado), ζ -NbN (hexagonal simples) e o ϵ -NbN (hexagonal compacta). Várias pesquisas são realizadas devido às suas propriedades físico-químicas. Estes compostos apresentam supercondutividade em temperaturas baixas, além das propriedades acima destacadas, e possuem grande potencial de aplicação na indústria de componentes eletrônicos [29-31].

Na pesquisa realizada para este trabalho os nitretos de nióbio, obtidos por diferentes processos, apresentam como esperado elevada dureza e elevado módulo de elasticidade. As propriedades dos nitretos de nióbio dependem das fases formadas, da morfologia da camada e do tamanho dos grãos [15-35]. Na sequência deste trabalho são apresentadas uma breve descrição das fases β -Nb₂N e ϵ -NbN presentes no sistema nióbio nitrogênio (Nb-N) e que foram encontrados na superfície do nióbio nitretado por plasma.

2.2.1 Fase β -Nb₂N

Este nitreto apresenta estrutura do tipo hexagonal compacta, densidade de 8310 Kg/m³ [13]. Apresenta-se como o nitreto mais estável termicamente do sistema nióbio nitrogênio (Nb-N) e, de acordo com a Figura 1, é estável até 2430 °C [14]. O nitreto β -Nb₂N apresenta dureza de 35 GPa e o módulo de elasticidade varia entre 375 e 425 GPa [15,23].

2.2.2 Fase ϵ -NbN

Esta fase apresenta estrutura do tipo hexagonal compacta, sua densidade é de 8470 Kg/m^3 [13]. Apresenta-se como o nitreto menos estável termicamente do sistema nióbio nitrogênio (Nb-N), de acordo com a Figura 1, sendo estável até 1370°C [14]. A dureza para esse nitreto pode variar de 40 a 45 GPa [17, 21], e o valor encontrado para o módulo de Young, varia de 580 a 640 GPa [19, 29].

2.3 DESCARGAS LUMINESCENTES (PLASMA)

O plasma consiste de íons positivos e elétrons dispersos numa grande quantidade de espécies neutras no estado fundamental. As concentrações de cargas negativas e cargas positivas são aproximadamente iguais, quando então o plasma é considerado eletricamente neutro [36].

Uma descarga luminescente pode ser obtida simplesmente aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados numa câmara contendo gás a baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico dão início a processos de colisões com as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas). A ionização do gás dá origem a uma descarga elétrica de aspecto brilhante, a qual caracteriza a formação do plasma [37].

Os plasmas dividem-se em dois grandes grupos: Os plasmas quentes, com o gás na forma ionizada, com temperaturas muito altas, onde a temperatura média do gás varia entre 4000 K e 20000 K, típica de relâmpagos, estrelas e descargas de arco e os plasmas frios, geralmente usados em processamentos de materiais por plasma, os quais apresentam temperaturas médias do gás variando entre 323 K e 1273 K [36].

Um parâmetro importante para caracterizar os plasmas frios é o grau de ionização. O grau de ionização é definido como a razão entre a densidade de íons gerados dividido pelo total de espécies (neutras + íons). Este parâmetro está diretamente ligado com a reatividade do meio [36]. Os plasmas usados em processamento de materiais, geralmente em tratamentos de superfícies, tem grau de ionização tipicamente entre 10^{-4} a 10^{-5} , ou seja, um íon para cada 10.000 a 100.000 espécies [36].

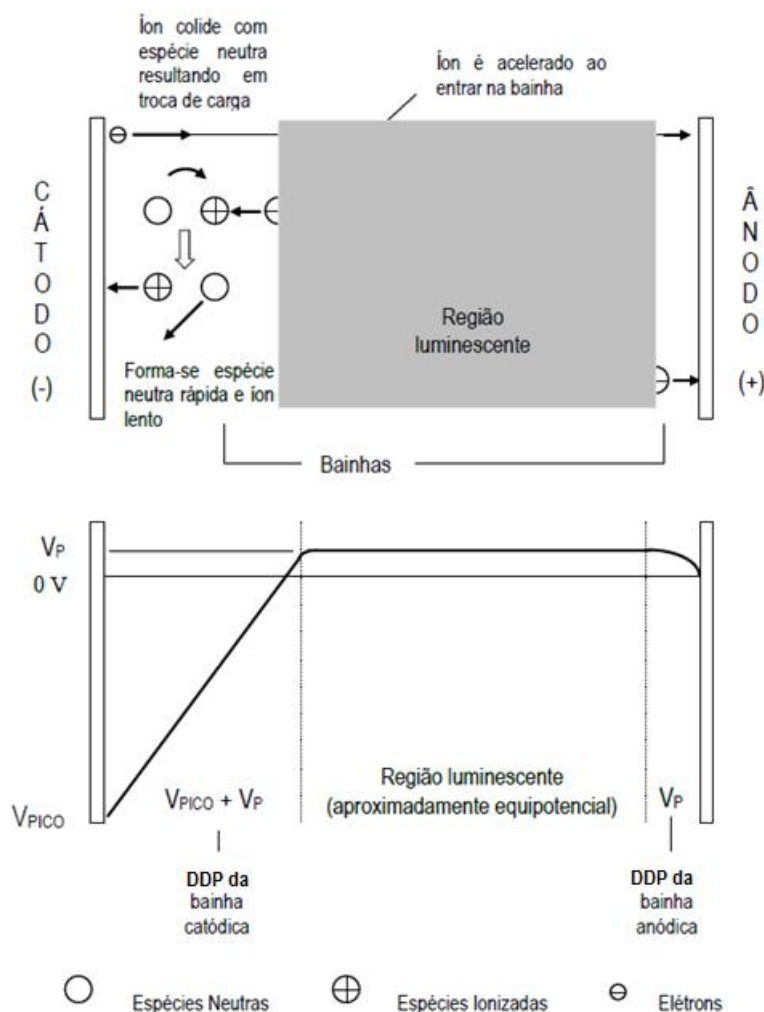
Os regimes de descarga anormal e o de arco são de interesse para os tratamentos térmicos e superficiais por plasma [36]. O regime de descarga anormal é o único em que o cátodo é envolvido totalmente pela descarga, condição essencial para se realizar tratamentos uniformes nos referidos processos. Isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás e, conseqüentemente, no adequado controle de corrente [37]. O regime anormal apresenta o risco de entrada em regime de arco se a tensão crítica do sistema for ultrapassada. Na prática, para diminuir estes riscos, pode-se recorrer ao uso de fontes de corrente contínua com tensão pulsada [37].

Após o plasma atingir o regime permanente, característica da descarga em regime anormal, pode-se observar na Figura 2 a distribuição de potencial ao longo da descarga, a qual apresenta três regiões distintas: uma região luminescente central (potencial constante) e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo que isolam a região equipotencial. A bainha catódica apresenta campo elétrico com intensidade regida pela diferença entre o potencial do plasma e daquele aplicado ao cátodo, já a bainha anódica pela diferença entre o potencial do plasma e do ânodo (carcaça do reator, normalmente aterrada) [36, 37].

A região mais positiva da descarga é a região luminescente do plasma, sendo que as quedas de potenciais nas bainhas agem no sentido de repelir elétrons. A região da bainha catódica é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as negativas repelidas e aceleradas em direção a região luminescente, predominantemente equipotencial e as positivas atraídas, indo na direção do cátodo, devido ao forte campo elétrico presente na bainha. Assim a região da bainha catódica tem grande importância para tratamentos por plasma [36, 37].

Na região luminescente ocorre a formação das espécies ativas do gás, por meio de colisões entre as partículas presentes. Esta é aproximadamente equipotencial, sendo que não há aceleração das espécies.

FIGURA 2 - Distribuição do potencial do plasma e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos, [36].



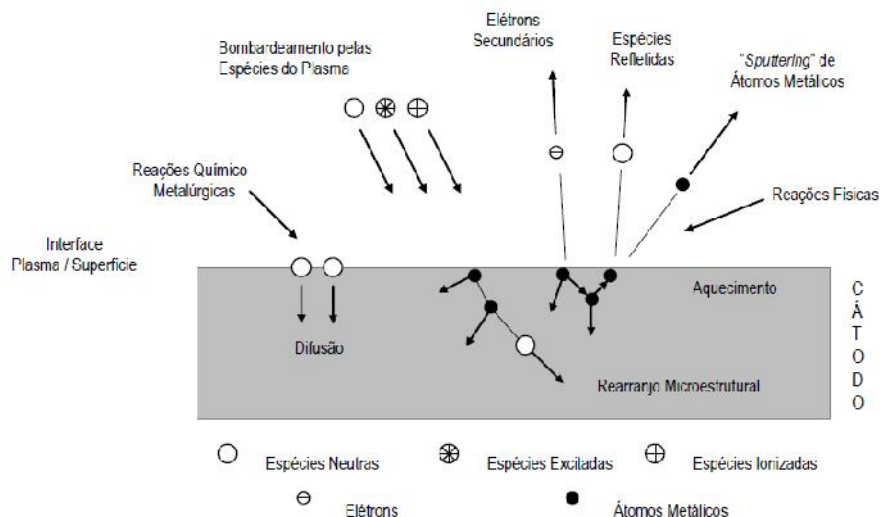
Por outro lado, os processos colisionais mais importantes são ionização, dissociação e excitação de átomos/moléculas. A bainha anódica possui pouca relevância no tratamento termoquímico, pois normalmente as amostras a serem tratadas são posicionadas no cátodo e somente elétrons com elevada energia (maior que $V_p - V_{terra}$) conseguem alcançar o ânodo [36, 37].

Na Figura 3 estão representadas as possíveis modificações na superfície de um componente (cátodo do sistema) tratado pela técnica assistida por plasma, causadas pelo bombardeamento de espécies neutras, excitadas e íons.

Nota-se que uma espécie ao atingir a superfície do cátodo pode causar aquecimento no cátodo, sofrer reflexão sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon, causar a emissão de elétrons secundários, implantar a espécie no interior

das camadas atômicas superficiais do substrato, causar a pulverização (“*sputtering*”) de átomos da superfície em tratamento, causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material aumentando a densidade de defeitos (p. ex.: vazios), além de proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas [36].

FIGURA 3 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento, [37].



2.4 TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

Basicamente, os processos de nitretação são tratamentos termo-físico-químicos que se fundamentam em provocar um endurecimento superficial de amostras de metais através do acréscimo de nitrogênio a sua superfície [38].

A nitretação é um tratamento termoquímico superficial cujas principais vantagens são a melhoria da resistência ao desgaste e ao atrito e o aumento da resistência à corrosão e à fadiga. A nitretação por plasma é um dos processos mais versáteis de nitretação, com muitas vantagens sobre as técnicas convencionais de banho de sal e nitretação gasosa, e tem sido amplamente utilizada em muitas aplicações industriais para melhorar o desgaste e a resistência a fadiga [38, 39].

A composição e a microestrutura da camada de nitretos podem ser afetadas pela seleção de parâmetros do processo, assim como a composição da camada de compostos pode ser afetada pela atmosfera de nitretação. Temperaturas mais elevadas ou a utilização de um tempo maior de nitretação produzem maior

crescimento da camada de compostos. Desta maneira, a estrutura da camada de difusão (tipo, tamanho e distribuição dos nitretos) pode ser afetada por fatores como temperatura de nitretação, taxa de resfriamento da temperatura de nitretação à temperatura ambiente e tipo de aço a ser nitretado em função da composição química [40, 41, 42].

Num material a ser nitretado, a presença de elementos de liga formadores de nitreto tem uma forte influência sobre o endurecimento, morfologia, cinética e características da superfície nitretada. A influência dos elementos químicos na formação de nitretos é dependente do grau de interação com o nitrogênio [40, 41, 42].

Os processos de formação de nitretos de nióbio estão associados, principalmente, a fatores como a temperatura, pressão, tempo de processamento e a concentração química de nitrogênio [15, 16, 17, 18, 19, 20]. O nióbio é muito reativo numa atmosfera de nitrogênio com a temperatura elevada. O ganho de massa, assim como a espessura da camada de nitretos seguem taxa de deposição parabólica, indicando que a reação é dominada principalmente pelo processo de difusão [22, 32].

Em tratamentos por plasma realizados em alta temperatura (1000 e 1250 °C) o papel desempenhado pela temperatura é de promover a difusão de nitrogênio no substrato de nióbio [32]. Para determinar o perfil de concentração quantitativo de nitrogênio, usa-se normalmente a técnica de GDOES ("Glow Discharge Optical Emission Spectrometry"). Para o caso de 1250°C, apresenta um patamar constante com aproximadamente 30% de nitrogênio, num intervalo que varia de 500 nm até 3,5 µm de profundidade, usando a referida técnica de GDOES. Seguida de uma acentuada diminuição de porcentagem de nitrogênio. A análise estequiométrica aproximada de medições GDOES sugere, para ambos os casos, a presença de ϵ -NbN numa região mais externa, seguido por camadas mais profundas com a presença de outras fases de nitreto de nióbio. A porcentagem de nitrogênio, cerca de 30%, está na região onde existe um patamar, para formar o ϵ -Nb₂N, depois a concentração atômica de nitrogênio cai abruptamente [32]. Estes resultados de Oliveira [32], confirmam os resultados obtidos na referência [4], cuja análise da superfície de nióbio nitretado por DRX indica a formação de ambas as fases ϵ -Nb₂N e ϵ -NbN, conforme apresentado na sequência.

A nitretação a plasma de nióbio puro foi estudada por Borcz demais coautores [4]. Neste caso os tratamentos foram realizados na faixa de temperatura de 500 a 1080 °C, onde foi encontrado um forte aumento da dureza superficial variando na ordem de 2,5 GPa para nióbio puro a 21 GPa na condição da camada nitretada, sendo este resultado atribuído à formação de -NbN e $\text{-Nb}_2\text{N}$. Além disso, foram observadas alterações significativas na morfologia da superfície e rugosidade das amostras tratadas para as condições estudadas, e esses resultados foram discutidos considerando o "sputtering" e o efeito de bombardeamento das espécies de plasma [4].

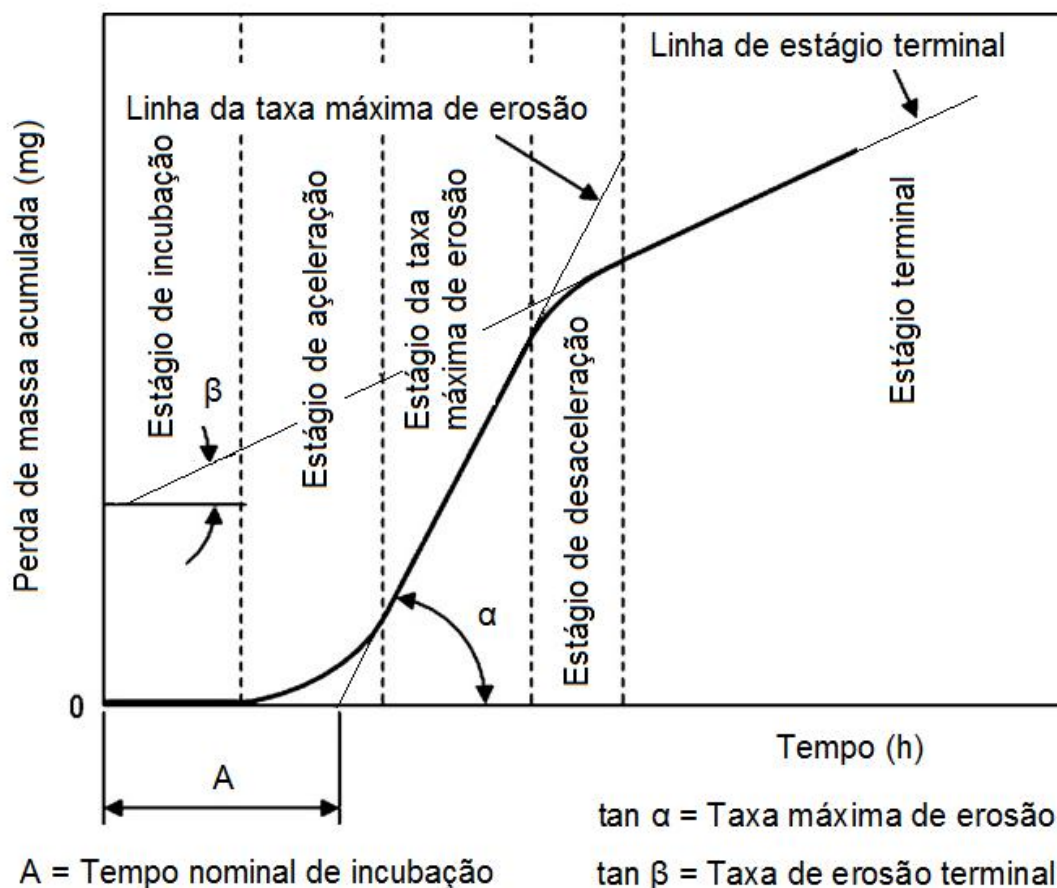
2.5 CAVITAÇÃO

Os tipos mais comuns de desgaste podem ser caracterizados como: abrasivo, erosivo, adesivo, por fadiga, por cavitação, por corrosão e oxidação. Com relação ao desgaste por cavitação alguns problemas relacionados com a cavitação em máquinas hidráulicas, aumento no arrasto hidrodinâmico e mudança no fluxo hidrodinâmico, ruídos, vibrações, além do desgaste de erosão por cavitação [1].

O desgaste por erosão por cavitação exige atenção especial dos pesquisadores e engenheiros, principalmente em usinas de geração de energia. Isto é devido aos altos custos associados à manutenção preventiva e corretiva de componentes de máquinas hidráulicas, que estão continuamente expostos a cavitação [2]. A resistência relativa dos materiais à erosão por cavitação é geralmente determinada por medição da perda de massa, em laboratório, e que tem sido relatada em termos de duas quantidades, o período de incubação nominal (PIN) e a taxa de erosão máxima (TEM) [2].

Um gráfico para perda de massa acumulada em função do tempo de exposição a cavitação é representado na Figura 4. A perda de massa é geralmente determinada por interrupção periódica do ensaio de cavitação para pesagem da amostra. Este é o primeiro registro de um teste de erosão. Outras características, tais como período de incubação, taxa de erosão máxima, taxa de erosão terminal e gráfico da taxa de erosão em função do tempo, podem ser derivados a partir dela [43].

FIGURA 4 - Estágios de cavitação típicos da curva de tempo por perda de massa acumulada. Adaptado da ASTM G32-09 [3].



A erosão por cavitação é a perda progressiva de material de uma superfície sólida, devido a uma exposição continuada a cavitação. A cavitação vibratória é a cavitação causada por flutuações de pressão no interior de um líquido, induzidos pela vibração de uma superfície sólida imersa no líquido [43]. A perda de massa acumulada é a quantidade total de material perdido, de uma superfície sólida, no período total de exposição. Outros termos mais específicos que podem ser utilizados são perda de massa acumulada e perda de volume acumulado, que é equivalente a profundidade da erosão acumulada [43].

Na Figura 4, a erosão por cavitação, causada por impacto de um líquido, apresenta um padrão típico que pode ser constituído por todos ou alguns dos seguintes estágios, a saber:

- i) Estágio de incubação;
- ii) Estágio de aceleração;
- iii) Estágio de taxa máxima de erosão;
- iv) Estágio de desaceleração; e
- v) Estágio terminal.

O termo genérico período é recomendado quando associado a medidas quantitativas de sua duração. Para medidas puramente qualitativas, o termo fase ou estágio é o mais adequado [43].

A interpretação e elaboração de relatórios do ensaio de erosão por cavitação é dificultada pelo fato de a taxa de erosão (perda de material) não ser constante ao longo do tempo, mas atravessa várias fases (ver Figura 3). Isso torna impossível representar o resultado do teste por um único número ou para prever comportamento à longo prazo, a partir de um teste de curta duração [43].

Algumas definições indicadas na norma ASTM G-32 [43], são importantes para o presente trabalho, com destaque para:

- i) Período de incubação: é o estágio inicial da erosão, o período de tempo durante o qual a taxa de erosão é zero ou insignificante em comparação com fases posteriores. O estágio ou período de incubação é geralmente usado para representar o acúmulo de deformação plástica e tensões internas sob a superfície, que antecede uma significativa perda de material. Não existe uma medida exata da duração do período de incubação.
- ii) Profundidade média de erosão (PME): é a espessura média de material removido de uma área específica, geralmente é calculada dividindo-se a perda de massa medida pela densidade do material para se obter o volume removido de material, em seguida divide-se este volume pela área de superfície especificada. Também é conhecida como profundidade média de penetração.

- iii) Período de incubação nominal (PIN): é definido pela intercepção da linha de máxima taxa de erosão com o eixo do tempo de exposição a cavitação [43].
- iv) Tempo limite de erosão: é o tempo necessário para atingir uma "profundidade média de erosão" de 1 μm . Essa é uma indicação mensurável de onde inicia a perda de massa e este parâmetro pode ser usado para definir o período de incubação.

A característica do desgaste por cavitação é a formação cíclica de bolhas em colapso com a superfície sólida em contato com fluido. O desgaste progride pela formação de pequenas crateras ("pits") na superfície exposta à cavitação. Trincas e fragmentações são os modos predominantes de desgaste para materiais frágeis [6-11].

Quase todos os materiais sofrem algum tipo de dano "subsuperficial" pela cavitação e geram encruamento e formação de trincas [1]. A cavitação é um processo mais suave que o desgaste erosivo, geralmente a erosão por cavitação começa pela fase mais fraca de um material, a erosão gera trincas que se propagam gerando resíduos de desgaste ("debris") [1].

2.6 MECANISMOS DE FRATURA

A falha de um componente normalmente significa que uma peça se divide em dois ou mais pedaços, o que para o caso de materiais de engenharia é sempre indesejável. A fratura simples consiste na separação de um corpo em duas ou mais partes, em resposta à imposição de uma tensão de natureza estática e temperaturas que são baixas em relação a temperatura de fusão do material. Duas etapas envolvem qualquer processo de fratura externa, ou seja, a formação e a propagação de trincas devido à imposição de uma tensão ou mesmo, uma tensão gerada internamente no material decorrente de transformações metalúrgicas e posterior alívio de tensões. O modo da fratura é altamente dependente do mecanismo de propagação da trinca. A fratura dúctil é caracterizada por extensa deformação

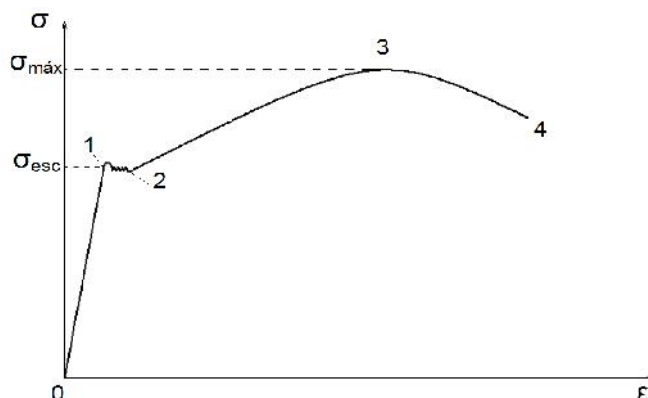
plástica na vizinhança da trinca, o processo ocorre de maneira relativamente lenta, à medida que o comprimento da trinca aumenta [38, 44, 45, 46, 47].

Por outro lado, para a fratura frágil, as trincas propagam-se de maneira extremamente rápida, acompanhadas de pouca ou nenhuma deformação plástica. Devido à ação de uma tensão de tração aplicada, a maioria das ligas metálicas é dúctil, e os cerâmicos são notadamente frágeis [44].

2.6.1 Fratura Dúctil

As superfícies da fratura possuem aspectos distintos, tanto em nível macroscópico, quanto no microscópico. A fratura do tipo taça e cone é a mais comum para materiais dúcteis, em ensaios de tração. O processo de fratura normalmente ocorre em vários estágios, seguindo os eventos na curva de tração de um aço de baixo carbono, ver na Figura 5, ao final da deformação elástica (1) tem-se o escoamento, cujo patamar caracteriza o início da deformação plástica (1-2). A partir deste ponto inicia-se o encruamento (2-3), onde além da deformação plástica, tem-se a movimentação de discordâncias e o material tem sua resistência aumentada pela multiplicação de discordâncias quando o limite de resistência a tração é alcançado (3). A fratura dúctil inicia-se no ponto (3), pois o material atingiu sua máxima capacidade de absorver energia aplicada pelo esforço imposto, quando as discordâncias empilham-se nos contornos de grãos e restringem seus movimentos umas as outras, imobilizando-se mutuamente.

FIGURA 5 - Comportamento tensão-deformação esquemático, típico de um aço baixo carbono, adaptado de [48].



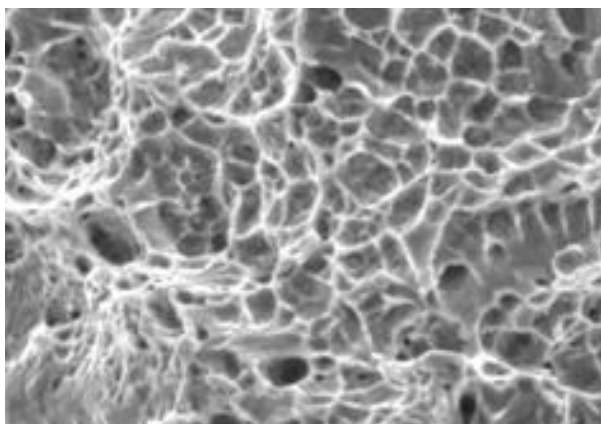
A medida que a deformação avança, entre (3-4) tem-se a região onde o material deforma-se, reduzindo a área da seção transversal, caracterizada pela queda da resistência do material. Nesta região que é formada os vazios, gerando microcavidades, que é a forma encontrada pelo material de absorver a energia imposta pelo contínuo esforço aplicado, vindo finalmente a se romper (4). Neste tipo de amostra a superfície fraturada possui aparência irregular e fibrosa, que é o indicativo de deformação plástica [44, 48].

Quando se estuda o aspecto das trincas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, estes estudos são denominados fractográficos e na região central fibrosa da fratura, observa-se que ela é composta por microcavidades esféricas, conhecida como "dimples", como mostrado na Figura 6 (a).

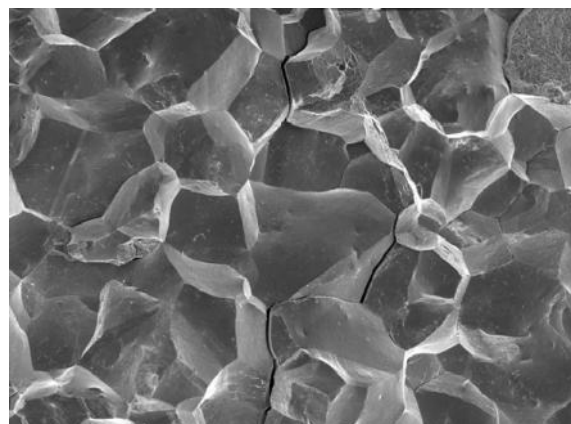
2.6.2 Fratura Frágil

A fratura frágil ocorre sem qualquer deformação apreciável e pela rápida propagação da trinca. Aspectos macroscópicos das superfícies de materiais que falharam de maneira frágil, possuem padrões específicos, como por exemplo "marcas de sargento" com formato em "V", ou linhas e nervuras em forma de leque, que irradiam a partir do ponto de início da trinca. Na chamada fratura transgranular, para a maioria dos materiais cristalinos frágeis, a propagação da trinca corresponde à ruptura sucessiva de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos, esse processo é chamado de clivagem. Na Figura 6 (b) tem-se uma fratura transgranular, onde a propagação das trincas ocorre ao longo dos contornos de grãos, normalmente após a ocorrência de processos que enfraquecem ou fragilizam as regiões dos contornos de grãos [44-48].

FIGURA 6 - Exemplos de fraturas: a) Microcavidades na seção de fratura; b) Fratura intergranular, ASM (1992).



a)



b)

2.6.3 Mecanismos de desgaste na cavitação de materiais dúcteis

Todos os metais sofrem erosão por cavitação pelo mecanismo de fadiga. Em um estudo recente na referência [50], foi analisada a resistência à erosão por cavitação em ferro fundido, ligas de alumínio, ligas de cobre e ligas de titânio e fez-se uma comparação com aço ao carbono. A resistência à erosão por cavitação pode ser avaliada separadamente e relacionada com a dureza para estas ligas [50].

Uma investigação dos efeitos da erosão de cavitação ultrassônica sobre uma fina folha de alumínio. Os resultados mostram como a folha é deformada várias vezes antes de um orifício ser formado. Foi determinado que "pits" maiores resultam de vários impactos das ondas de choque na mesma área [51].

O estudo do comportamento do nióbio puro, exposto ao ensaio de cavitação, de acordo com ASTM-G32, utilizando um sonotrodo com frequência de 20 Hz e amplitude de pico a pico de 50 μm , foi realizado com o objetivo de determinar o potencial do nióbio como um material a ser usado na fabricação de componentes de máquinas hidráulicas [2]. A modificação da morfologia superficial do nióbio em função do tempo de ensaio de cavitação, considerando os três primeiros estágios de cavitação, sendo eles a incubação, aceleração e máxima taxa de erosão. As amostras de nióbio foram submetidas ao ensaio de cavitação nas condições encruadas e recozidas. Resultados indicaram que o tratamento térmico de recozimento diminui a dureza do nióbio e aumenta sua ductilidade, resultando num

aumento do período de incubação nominal quando comparado ao nióbio encruado. E finalmente foi concluído que o mecanismo de falha de erosão por cavitação do nióbio recozido ocorre numa sequência de eventos, causado pelos esforços repetitivos gerados pelo ensaio de cavitação na superfície da amostra, causando encruamento e formação de micro trincas, que se propagam levando a fratura do material da amostra, gerando resíduos de desgaste ("debris"), caracterizando um exemplo típico de falha por cavitação de um material dúctil [2].

Sabe-se que a resistência à cavitação de aços inoxidáveis austeníticos, que pode ser aumentada pela adição de nitrogênio, resulta em melhoria das propriedades mecânicas, tais como aumento da resistência à tração com um alongamento uniforme, levando a um aumento da resistência à fadiga, o que por sua vez pode levar a uma excelente resistência à cavitação. Vale a pena mencionar que as técnicas de nitretação foram aplicadas com sucesso, principalmente para diferentes aços inoxidáveis, com o objetivo de aumentar a sua resistência à erosão por cavitação [3, 5, 6, 7].

Por outro lado a nitretação por plasma foi estudada usando altos conteúdos de H_2 na mistura gasosa para o tratamento de um aço inoxidável martensítico CA-6NM. A nitretação foi realizada usando uma mistura gasosa de hidrogênio e nitrogênio, onde se varia a quantidade de nitrogênio, na temperatura de 500 °C durante 2 h [3]. Os estudos do comportamento das amostras nitretadas expostas à erosão por cavitação, foram realizados de acordo com a ASTM-G32. Resultados indicam que a variação de nitrogênio na mistura gasosa tem forte influência na formação de fases e sua distribuição na camada nitretada. O melhor resultado com relação ao ensaio de erosão por cavitação foi obtido na amostra nitretada com 5% de N_2 , na qual foi verificada uma camada nitretada fina e com distribuição homogênea [3].

A mistura gasosa de 5% N_2 + 95% H_2 foi utilizada para NPP a baixa temperatura (350 °C) para o aço CA-6NM, para os tempos de 6, 12 e 24 h. Ganhos de resistência a cavitação da ordem de 11 vezes maior, para o período de incubação foram verificados naquele estudo. O aumento significativo da tenacidade da superfície NPP foi atribuído à formação da fase de austenita expandida. O aspecto plástico (dúctil) quanto elástico (rígido) foi confirmado pelas ondulações presentes

nas superfícies analisadas por MEV, as quais se formaram ao longo do período de incubação, das amostras ensaiadas durante a cavitação [7].

Em estudos sobre resistência a erosão por cavitação, usando um substrato de aço inox martensítico AISI 410, temperado e revenido, que foi nitretado por plasma numa mistura de 75% nitrogênio e 25% de hidrogênio, na temperatura de 400 °C. Os testes de cavitação foram realizados de acordo com a norma ASTM-G32. Com relação a resistência a erosão por cavitação, foi feita uma comparação entre os resultados da amostra nitretada e não nitretada. A amostra não nitretada apresentou comportamento inicialmente dúctil e depois frágil, exibindo dois mecanismos de desgaste do material. No comportamento inicial, com relação ao mecanismo de desgaste, temos um elevado grau de deformação plástica, fadiga e fratura dúctil. Nas amostras nitretadas o mecanismo de desgaste está associado à fratura frágil e clivagem [51, 52].

2.6.4 Mecanismos de desgaste na cavitação de materiais frágeis

Alguns aspectos importantes do comportamento de erosão por cavitação de cerâmicas estruturais são apresentados neste tópico, com o objetivo de fundamentar os principais eventos que podem ocorrer, quando as amostras de nióbio nitretado por plasma forem expostas ao ensaio de erosão por cavitação. É importante esclarecer para o leitor que no presente trabalho, a fase cerâmica de nitreto de nióbio, formada na superfície nitretada, é a fase resistente a cavitação a ser ensaiada no presente estudo.

No fenômeno de erosão por cavitação há muitos fatores que tem impacto sobre a resposta do material, muitas propriedades tem influência na resistência a erosão por cavitação, como a dureza, a tensão de escoamento, o módulo de elasticidade e a tensão de fadiga. Muitas vezes a resistência a erosão por cavitação do material também está relacionada ao tamanho de grão e a fase presente no material testado [9]. A superfície sólida, exposta a cavitação, é atingida a cada segundo por milhares de micro-jatos de água com uma vasta gama de amplitudes de pressão. Assim, o desgaste da superfície do material tem como característica principal a fadiga. Pulsos de cavitação, com uma alta taxa de impacto no carregamento, pode causar um aumento na taxa de deformação. Quando a

densidade das discordâncias é tão elevada que não pode gerar mais deformação, cada nova entrada de energia a partir de cada solicitação cíclica. Isto significa que cada novo impacto pode ser considerado como um novo ciclo de carga, a ruptura aparece quando o material é solicitado para além do seu limite de escoamento, após atingir o limite de resistência do mesmo [9].

Um estudo mostra a influência da dureza do substrato de um aço inoxidável relacionado com a resistência à erosão por cavitação de um revestimento de nitreto de titânio (TiN) nano cristalino, depositado pelo método do arco catódico, é mostrado na referência [11]. O aço inoxidável foi submetido a vários tratamentos térmicos com o objetivo de obter diferentes durezas. O revestimento de nitreto de titânio (TiN) é conhecido por sua elevada dureza e boa adesão no aço. A adesão do revestimento aumenta com a dureza mais elevada do substrato levando a uma maior resistência a erosão por cavitação do material tratado [11].

Num estudo de 1994, são discutidos aspectos que levam cerâmicas estruturais a apresentar alta resistência a erosão por cavitação. Resultados mostram que o acabamento superficial afeta criticamente o período de incubação. Cerâmicas com alta resistência a erosão por cavitação, que normalmente é expressa em termos do período de incubação e da taxa de erosão, devem apresentar uma microestrutura ultrafina, não ter porosidade, alta tenacidade a fratura e bom acabamento superficial. Também é observado neste estudo que diferentes materiais cerâmicos podem gerar tensões compressivas nas camadas superficiais, que pode ser uma característica interessante para aumentar o período de incubação [53].

Uma pesquisa apresentada em [54], mostrou uma comparação entre o tamanho e o número das crateras ("pits") de materiais como nitreto de silício e o óxido de zircônio ("zircônia"), expostos a cavitação, foram considerados nesta investigação experimental, para identificar os mecanismos de desgaste por erosão, resultantes da exposição à cavitação [54].

O nitreto de silício e óxido de zircônio ("zircônia") são conhecidos por serem as cerâmicas estruturais que apresentam a melhor resistência à erosão por cavitação, sendo estudadas com o objetivo de melhorar o desempenho de rolamentos, injetores e válvulas expostas ao desgaste de erosão por cavitação. Possíveis mecanismos de deformação e trinca na formação de um "pit" (cratera),

são apresentados em estudos expondo substrato de nitreto de silício e óxido de zircônio ("zircônia"). De acordo com os autores, tem-se estabelecido que "pit" (cratera) de deformação "pseudoplástica", são formadas quando a tensão de escoamento atinge a superfície da amostra, induzida pelo impacto de bolhas e micro-jatos resultantes do ensaio de cavitação, enquanto a superfície sofre grande deformação elástica. A tensão é suficientemente alta para criar trincas intergranulares na fase próxima a superfície. Essas trincas aliviam um sistema de deslizamento nos cristais, tornando possível a ocorrência uma pequena deformação plástica, resultante da pressão da água junto dos grãos após o impacto. A deformação plástica localizada tende a ocorrer ao mesmo tempo em que a superfície está sobre intensa deformação elástica, superfície deformada elasticamente, sendo que a superfície deformada plasticamente ajusta-se a uma nova geometria do material do núcleo deformado elasticamente. Depois que a ação da pressão termina, sobre a superfície, o material base tende a retornar à geometria original, mas a nova superfície plasticamente deformada não corresponde àquela geometria da superfície do material deformado elasticamente, gerando um estado de tensão residual, e levando a formação de uma cratera [54, 55].

Estudos mostraram que as trincas no nitreto de silício erodido por cavitação, são preferencialmente intergranulares, gerando crateras ("pits") de erosão. A presença de micro trincas nos limites das crateras resultaria num mecanismo de propagação, unindo pequenas crateras ("bridging pits"), gerando aumento de dimensão das crateras, onde o material é removido sucessivamente devido à exposição contínua da superfície a cavitação [56].

O comportamento ao desgaste de erosão por cavitação de cerâmicas comerciais compostas de óxido de zircônio ("zircônia") e usando como referência a alumina (Al_2O_3), foi investigado utilizando um ensaio de laboratório com cavitação induzida por vibração seguindo o padrão da norma ASTM G-32. O efeito de transformação de fase (a partir de uma estrutura tetragonal para a estrutura monoclinica) aumenta a resistência à erosão por cavitação. A fase tetragonal de ambos os tipos de zircônia pode ser transformada, através da aplicação de esforços mecânicos, para a fase monocíclica de óxido de zircônio ("zircônia"). Este mecanismo leva ao aumento da resistência mecânica e da tenacidade à fratura desses materiais [57].

Os diferentes aspectos evidenciados em superfícies cerâmicas estruturais submetidas a testes de erosão por cavitação, tal como acima apresentados, tem por objetivo compreender uma série de possíveis eventos que podem ser também observados, no presente trabalho, a superfície de nióbio nitretado, exposta ao teste cavitação, levando em consideração a formação de fases de nitretos de nióbio em substratos de nióbio. Mas, a principal diferença a ser considerada neste caso é que a fase de cerâmica, supostamente formada na superfície do substrato de nióbio e compreende uma camada de nitretos obtida pela difusão de nitrogênio. Assim, o sistema "superfície + substrato", a ser considerado neste trabalho, seria formado por "camada cerâmica + substrato metálico" diferentemente daqueles de "revestimento cerâmico + substrato cerâmico" ou de substratos cerâmicos puros, conforme previamente mostrado em referências [8, 9, 10, 54, 55, 56, 57].

2.7 TOPOGRAFIA

A superfície de um sólido se apresenta de maneira muito complexa. Quase todas as superfícies apresentam rugosidade, pois contém uma série de distorções e irregularidades e estão muito longe de ser uma superfície lisa como um plano perfeito [1]. Para avaliar a superfície das amostras polidas e nitretadas usadas neste trabalho foram usados parâmetros de rugosidade 3D, considerando-se que um aumento da rugosidade superficial tem influência sobre a resistência à erosão por cavitação, conforme apresentado em [59].

Os conceitos dos parâmetros de rugosidade tridimensional, que são utilizados neste trabalho, de acordo com as referências [58-62], são apresentados a seguir:

- i) S_a (μm) - É um parâmetro de amplitude definido como a média aritmética dos valores absolutos de desvios de superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem;
- ii) S_q (μm) - É um parâmetro de amplitude definido como o valor médio quadrático da superfície medida dentro da área de amostragem;

- iii) S_z (μm) - É um parâmetro definido como o valor médio das alturas absolutas dos cinco picos mais altos e dos cinco vales mais profundos ou vales dentro da área de amostragem;
- iv) S_p (μm) - É definido como a altura do maior pico da área analisada, medido em relação ao plano médio;
- v) S_v (μm) - É definido como a altura do maior vale da área analisada, medido em relação ao plano médio;
- vi) S_{ds} ($1/\text{mm}^2$) - É definido como a densidade de picos. Este parâmetro é expresso em picos/ mm^2 , sendo que um ponto é considerado um pico se é mais elevada do que os seus oito vizinhos;
- vii) S_{sk} - É sensível a presença de vales profundos e altos picos. Para $S_{sk} = 0$, significa uma distribuição simétrica em relação a linha média, contendo a mesma quantidade de picos e vales. Para $S_{sk} < 0$, tem-se prevalência de vales, típico de perfis com picos removidos ou riscos profundos. Uma grande assimetria negativa como $S_{sk} < -1$ pode vir de superfícies que têm vales profundos ("pits"). Para $S_{sk} > 0$, há predominância de picos, típico de perfis com vales preenchidos e/ou picos altos. Por outro lado, uma grande assimetria positiva, $S_{sk} > 1$, indica a presença de poucos picos altos na superfície que podem desgastar-se rapidamente em contacto com a outra superfície; e
- viii) S_{ku} - Mede o desvio da curva de probabilidade em relação à distribuição normal, considerando todas as alturas de picos e vales da textura superficial, dentro da área de amostragem. Para $S_{ku}=3$, tem-se uma distribuição normal, significando uma superfície com picos e vales igualmente distribuídos. Para $S_{ku}>3$, a forma da curva de distribuição é aguda, indicando a presença de muitos picos altos e vales profundos. Para $S_{ku}<3$, a forma da curva de distribuição se apresenta achatada devido a presença relativa de alguns picos altos e vales profundos.

É interessante comentar que um único parâmetro de rugosidade não define completamente a topografia da superfície analisada. Superfícies com o mesmo valor do parâmetro de rugosidade S_a podem apresentar diferentes distribuições de picos e vales ao longo do perfil [58]. Entretanto, pode-se escolher alguns parâmetros que

mostrem informações parciais sobre a superfície. O parâmetro S_q mostra-se mais sensível a alterações da topografia do que o parâmetro S_a [63]. O aumento nos valores dos parâmetros de rugosidade pode ser influenciado por vários aspectos do processamento por plasma, como: temperatura de tratamento; tempo de tratamento; mecanismo de arrancamento de átomos do cátodo ("sputtering"); formação de nitretos com formatos de "ilhas aglomeradas" ("clusters") e a mistura gasosa usada no tratamento [4].

A morfologia da superfície observada para as amostra nitretadas [34], lembra a presença de ilhas de átomos crescendo na superfície. A ocorrência de tais ilhas é provavelmente devido à formação de nitreto de nióbio na superfície tratada [34,37]. Neste caso, o mecanismo de modificação da superfície, compreende a pulverização catódica e a recondensação de átomos na superfície, resultando na formação de ilhas de átomos ou átomos agregados na superfície, de modo semelhante à verificada na formação de película fina [37, 38]. Neste trabalho, para fins de comparação, foram escolhidos parâmetros que são sensíveis à variação de picos e vales.

2.8 NANOINDENTAÇÃO

A dureza é a propriedade mecânica que fornece uma medida da resistência à deformação plástica de um material. De maneira geral, a medida de dureza é dada pela razão entre a carga aplicada e a área da deformação plástica produzida. A maioria das técnicas convencionais para determinação da dureza é necessário medir a deformação do material, após realizar a indentação [64, 65].

Para medir dureza de materiais submetidos a tratamentos superficiais, muitas vezes as técnicas convencionais não podem ser aplicadas, pois as cargas a serem utilizadas devem ser tão pequenas que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios óticos. Em testes de microdureza é muito complicado medir a dureza de filmes finos não sendo possível medir o módulo de elasticidade. A razão desta dificuldade é que para assegurar que o substrato não exerça influência sobre as medidas, o tamanho da impressão de contato deve ser menor que a espessura do filme [66,67].

A vantagem do uso medição de dureza instrumentada, como a técnica de nanoindentação, em relação aos testes convencionais de dureza, é que esta técnica fornece mais informações sobre as amostras ensaiadas e tem-se a vantagem de realizar testes com controle da força e da penetração. Deste modo podem ser realizadas avaliações muito mais consistentes do comportamento mecânico dos materiais [66,67].

As medidas de dureza obtidas por nanoindentação em uma camada dura sobre um substrato macio são influenciadas pelas propriedades mecânicas do substrato. As propriedades de filmes finos mais frequentemente medidas pelos experimentos de nanoindentação são o módulo de elasticidade, E , e a dureza, H . Uma regra simples e prática utilizada é que a profundidade de impressão deve menor do que 10% da espessura, embora em alguns materiais as propriedades fossem determinadas com profundidades de até 25% da espessura do filme sem influência do substrato [65, 66, 67].

De modo geral, se a profundidade de penetração de um indentador for menor que 20% da espessura da camada dura, os efeitos do substrato são menos perceptíveis nos valores de dureza medidos. Caso a profundidade de penetração seja superior a esse valor, os valores de dureza começam a decrescer devido à influência do substrato macio [65, 66, 68].

As indentações que apresentam fratura junto às impressões devem ser descartadas. Materiais frágeis apresentam trincas quando submetidos à penetração com penetradores piramidais. Essas trincas são dependentes da força aplicada e do formato da ponta. Assim, valores normalizados não são obtidos com facilidade principalmente para cargas elevadas. Em materiais frágeis podem ocorrer trincas cônicas, radiais e laterais induzidas pela indentação [69, 70].

A morfologia das trincas e os limiares de carga são dependentes da forma do penetrador. Se as trincas forem em grande número, a penetração não depende somente das deformações elasto-plásticas, mas depende também da resistência do material em relação à formação de trincas. Os materiais frágeis devem ser avaliados com cuidado, se possível por meio de imagens das impressões, para determinar o limite da força que ser aplicada para que não ocorram fraturas. Mesmo que ocorram fraturas durante a medição de dureza, o valor medido não tenha o mesmo

significado, deve-se considerar que os resultados da penetração em função da força aplicada são uma estimativa bastante adequada para o comportamento mecânico desse material sobre ação de forças localizadas. Por fim, no caso de ocorrer fraturas com um tipo de penetrador deve-se usar um penetrador menos agudo para a medida de dureza, ou cargas menores abaixo do limiar de formação de trincas [66, 70].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

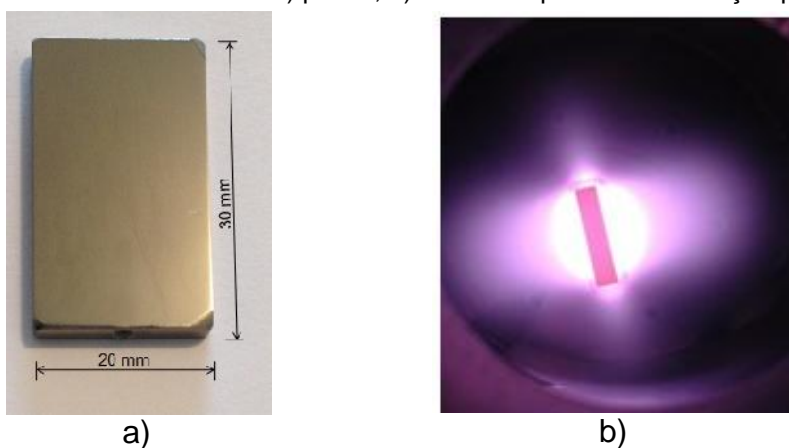
A metodologia foi subdividida em tópicos específicos para facilitar o entendimento deste trabalho, conforme segue:

- i) Matéria-prima;
- ii) Polimento;
- iii) Preparação do cátodo;
- iv) Parâmetros de nitretação por plasma;
- v) Caracterização da superfície;
- vi) Ensaio de cavitação.

3.1 MATÉRIA-PRIMA E CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A preparação das amostras de nióbio com 98,9% de pureza, laminadas a frio, é aqui descrita. As amostras foram cortadas por eletro-erosão a fio, nas dimensões de 20 mm x 30 mm x 4 mm. Na Figura 7 (a) é apresentada a amostra de nióbio após o polimento e na Figura 7 (b) a amostra sendo nitretada por plasma dentro do reator.

FIGURA 7 - Amostra de nióbio: a) polida; b) durante o processo nitretação por plasma.



O tratamento de recozimento foi realizado nas amostras de nióbio laminadas, com objetivo de eliminar encruamento gerado pelo processo de laminação. Para o tratamento foi usado um forno de alto vácuo e a atmosfera de tratamento foi composta de argônio e hidrogênio. Os parâmetros utilizados no forno durante o

recozimento foram temperatura de 1000 °C, durante uma hora e sob pressão de 1,33 Pa.

3.1.1 Preparação das amostras

3.1.1.1 *Preparação para nitretação*

As amostras foram polidas de forma manual para obter uma superfície lisa, pois se houver riscos profundos ou a superfície estiver rugosa podem ser gerados resultados e conclusões erradas. O polimento de quatro amostras foi realizado com o apoio da Dra. Ângela Allenstein, integrante do grupo de pesquisa de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó (TFAP&MP), devido a sua experiência com lixamento e polimento de nióbio.

O equipamento utilizado foi uma politriz da marca Arotec. O lixamento iniciou com uma lixa de granulometria 600 e finalizada com a de 1200, pois o acabamento gerado durante a laminação e sua alta ductilidade do nióbio assim o permitem, não sendo necessário o desbaste com lixas mais grossas. O polimento foi realizado em suspensão de Al_2O_3 com granulometria de 1,0 μm , e posteriormente com granulometria de 0,05 μm .

3.1.1.2 *Ataque químico no nióbio recozido*

Antes do tratamento de NPP foi realizado um procedimento para visualizar a estrutura do nióbio recozido. A amostra foi cortada, embutida em baquelite, lixada com lixas de carbetto de silício (SiC) nas gramaturas entre 600 a 1200 e polidas mecanicamente, utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de 1 μm e 0,3 μm . As amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos, após o polimento.

Em seguida as amostras foram submetidas a ataque químico utilizando o reagente composto por 40 ml HF, 30 ml de H_2SO_4 , 10 ml HNO_3 , 100 ml de H_2O , durante a aplicação com cotonete ("swab") por 15 s na superfície polida. As amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos e em seguida examinadas por microscopia eletrônica de varredura, com objetivo de

verificar o efeito do tratamento de recozimento realizado nas amostras de nióbio, no equipamento VEGA 3 LMU, da marca TESCAN.

3.1.1.3 Ataque químico no nióbio recozido

Após o tratamento de NPP, as amostras foram cortadas de modo a obter uma secção transversal da camada nitretada, com objetivo de visualizar e medir sua espessura. Essa secção foi embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de carbeto de silício (SiC) nas gramaturas entre 600 e 1200, polidas mecanicamente, utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de 1 μm . Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos. As observações foram realizadas após submeter as amostras ao ataque químico utilizando o reagente ASTM-160. O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 5 minutos com agitação manual. Estas foram então examinadas por microscopia eletrônica de varredura no equipamento VEGA 3 LMU da marca TESCAN.

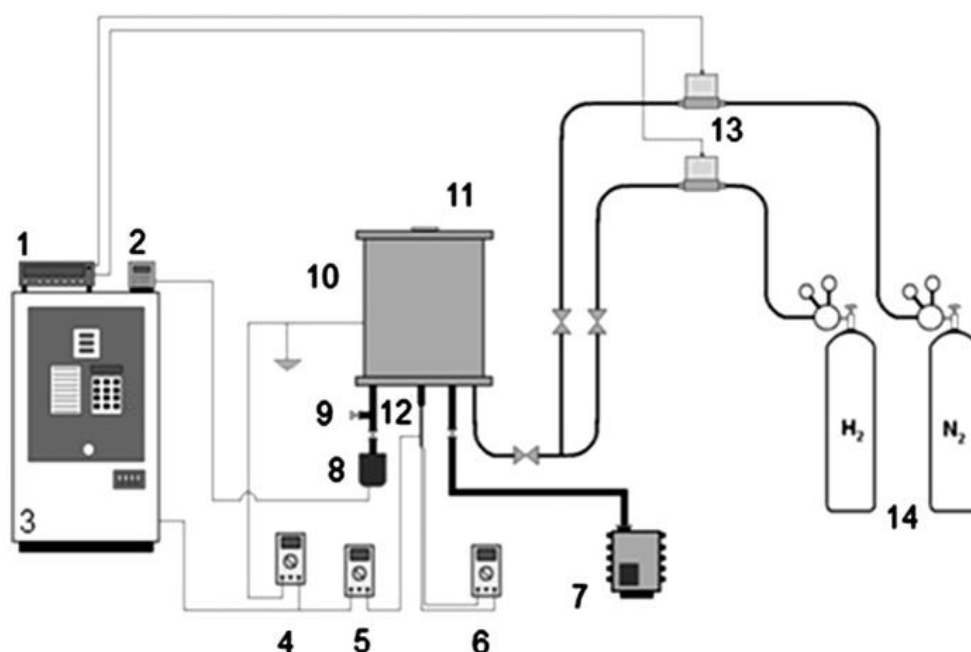
3.2 REATOR DE PLASMA

A nitretação por plasma das amostras foi realizada no LTPP (Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma) na Universidade Federal do Paraná. A Figura 8 mostra a representação esquemática do sistema de tratamento de nitretação por plasma de nióbio, onde são indicados os seus principais componentes. A carcaça do reator, construído de aço ABNT 316, apresenta dimensões de 350 mm de diâmetro por 380 mm de altura. A vedação da câmara, entre o cilindro e as tampas, é realizada por anéis de silicone. Na tampa superior está localizada a janela de observação, onde é possível verificar o interior do reator durante o tratamento de NPP.

A tensão aplicada ao cátodo central, com valores entre 400 e 700 V, foi obtida através de uma fonte de tensão pulsada com potência de 5 kW marca CEBRA. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado. O tempo de pulso ligado (t_{ON}), pode variar no intervalo entre 10 e 230 μs .

Os gases utilizados no tratamento são fornecidos através de cilindros de hidrogênio e nitrogênio com pureza de 99,999%. No manômetro de baixa pressão, localizado na saída dos cilindros, a pressão foi ajustada em 3 kg/cm². O controle e ajuste do fluxo dos gases usados no tratamento são realizados no controlador dos medidores de fluxo. Os medidores de fluxo mássicos são da marca Edwards modelo 825 série B, que apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 sccm.

FIGURA 8 - Representação esquemática dos equipamentos usados na nitretação por plasma, adaptado de [4].



- | | |
|--|--|
| 1- Controlador dos medidores de fluxo; | 8- Medidor de pressão do reator; |
| 2- Indicador de pressão do reator; | 9- Entrada de ar; |
| 3- Fonte de potência; | 10- Carcaça do reator; |
| 4- Medição de tensão; | 11- Janela de observação; |
| 5- Medidor de corrente; | 12- Cátodo central; |
| 6- Medidor de temperatura; | 13- Medidores de vazão; |
| 7- Bomba de vácuo; | 14- Cilindros de N ₂ e H ₂ . |

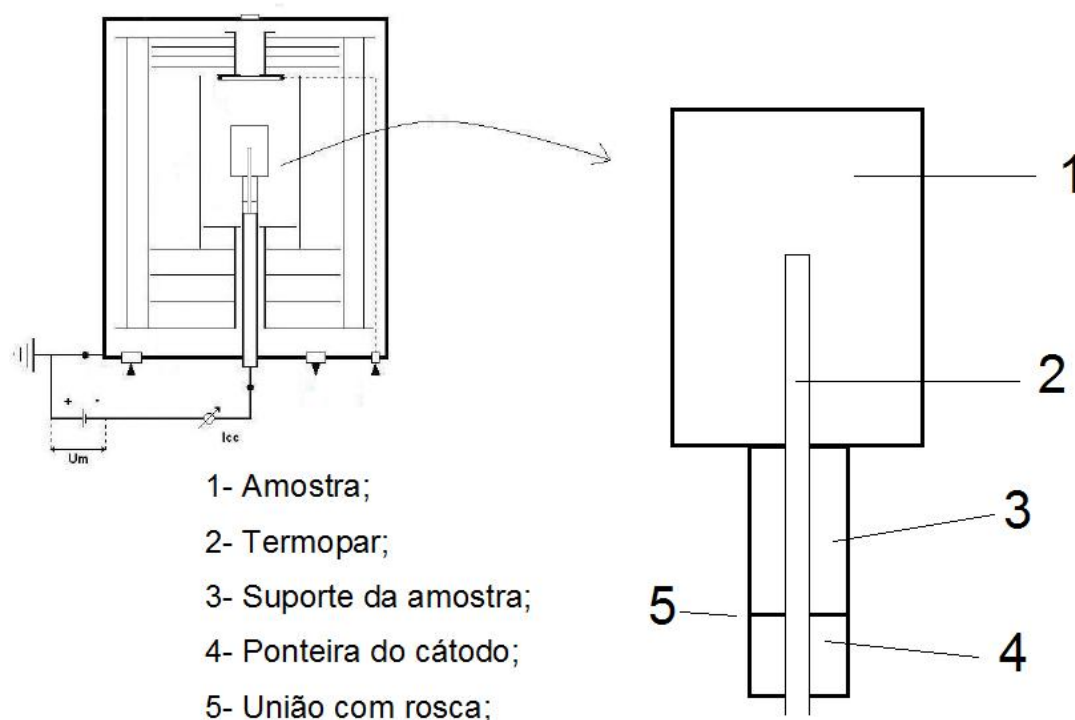
Os medidores de pressão e temperatura do reator estão montados na tampa inferior. Foi utilizada uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio Edwards, modelo E2M18, que permite evacuar o sistema até uma pressão de 1,33 Pa (10⁻² Torr). O medidor de pressão absoluta, com faixa de medição de 0 a 100 Torr, onde o ajuste da pressão é realizado por meio de uma válvula manual Leybold D50968,

sendo a leitura da pressão efetuada através de um indicador de pressão digital Edwards.

As temperaturas foram obtidas através de um termopar chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm, isolado eletricamente e com proteção metálica de aço ABNT 310. A faixa de medição está entre 0 e 1260 °C e apresenta limite de erro da ordem de $\pm 0,75\%$ da temperatura medida. As leituras de temperatura do termopar foram realizadas através de um multímetro.

A figura 9 mostra a representação esquemática do reator e do suporte para fixar a amostra, utilizado nos tratamentos de nitretação por plasma.

FIGURA 9 - Representação esquemática do reator e do suporte da amostra utilizado nos tratamentos de nitretação por plasma, adaptado de [4].



Na parte interna do cátodo passa um termopar responsável por medir a temperatura da amostra, posicionado no centro do reator. Para medir e poder controlar a temperatura junto ao núcleo da amostra, o termopar foi colocado num orifício usinado na amostra. Para fazer a nitretação por plasma foi necessário adequar o projeto do cátodo, onde um pequeno suporte de nióbio foi torneado com o

objetivo de permitir que o termopar ficasse posicionado próximo ao núcleo da amostra, a montagem do suporte de nióbio com o cátodo foi realizada através de uma rosca.

3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS DE NIÓBIO

Os tratamentos por plasma foram classificados em três séries com a finalidade de estudar a influência dos parâmetros tempo, temperatura e composição da mistura gasosa.

Com o objetivo de garantir a qualidade da atmosfera de tratamento do reator foi realizada a limpeza dos componentes internos do mesmo e evacuado o sistema até uma pressão de 10^{-2} Torr, realizando a avaliação da estanqueidade do sistema.

Durante o processo de aquecimento das amostras realizou-se uma pré-limpeza do sistema, na temperatura de 600 °C por um tempo de 10 minutos. A pressão utilizada foi de 6 Torr sob fluxo de hidrogênio. Após o término do tempo de tratamento, as amostras foram resfriadas no próprio reator sob a manutenção do fluxo gasoso de tratamento.

3.3.1 Estudo da influência da variação do tempo (Série VTO)

Neste estudo, variou-se o tempo de NPP no qual foram usados os tempos de 1, 2, 3 e 4 h. Para a condição de estudo de 4 h, a amostra foi nitretada em dois estágios de duas horas (2 + 2 h).

Os demais parâmetros de tratamento foram temperatura de 1080 °C, na pressão de 9 Torr, mistura gasosa com 90%N₂ + 10%H₂ e taxa de fluxo de 300 sccm, sendo aplicada uma tensão de pico de 700 V. A temperatura de 1080 °C foi escolhida com o objetivo de favorecer a difusão do nitrogênio no substrato de nióbio, procurando garantir processamento com ausência de arcos.

3.3.2 Estudo da influência da variação da temperatura (Série VTA)

Nesta etapa, variou-se a temperatura de tratamento. Os parâmetros utilizados foram pressão de 15 Torr, tempo de 90 minutos, tensão de pico (V_{pico}) de 700 V, taxa de fluxo de 300 sccm, com uma mistura gasosa contendo 90% N_2 + 10% H_2 . As temperaturas usadas na nitretação por plasma foram de 980, 1080 e 1180 °C.

3.3.3 Estudo da composição da mistura gasosa (Série VMG)

Neste estudo os tratamentos de nitretação por plasma foram realizados na temperatura de 1080 °C, pressão de 9 Torr, tempo de 2 horas, tensão de pico de 700 V e taxa de fluxo de 300 sccm.

Esta série teve o objetivo de estudar a variação da composição da mistura gasosa, na qual foi adicionado argônio e foram utilizadas as seguintes misturas:

i) 70% N_2 +10% H_2 +20%Ar; ii) 50% N_2 +30% H_2 +20%Ar; iii) 30% N_2 +50% H_2 +20% Ar.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA

A caracterização das amostras estudadas foi realizada para fins comparativos antes e após da realização do tratamento de nitretação por plasma. Foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, rugosidade 3D, difratometria de raios x, microdureza e nanoindentação. Após a caracterização, foi realizado o ensaio de cavitação para determinar a resistência à erosão por cavitação das superfícies nitretadas em relação ao nióbio puro.

3.4.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A morfologia superficial das amostras foi caracterizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS). No centro de microscopia eletrônica da UFPR foram utilizados os equipamentos: marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU(MEV) e o sistema de análise

química tipo EDS marca Oxford, com software AZ Tech. Na UTFPR, as imagens da superfície das amostras obtidas por MEV foram realizadas com equipamento marca Zeiss, modelo EVO-MA15.

3.4.2 Caracterização da topografia (rugosidade) superficial

As análises de topografia foram realizadas em interferômetro de luz branca para medição 3D sem contato, modelo CCI Talysurf Lite, fabricado pela Taylor Hobson. Foram realizadas três medições de cada lado da amostra, antes e depois do processo de nitretação por plasma. A medição da topografia da superfície foi realizada de acordo com a norma ISO 25178, usando uma área de superfície de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$, com uma resolução de $1632 \mu\text{m}$ no eixo X, $1633 \mu\text{m}$ no eixo Y, e no eixo Z de $0,01 \text{ nm}$.

Para avaliar as mudanças na topografia superficial ocorridas no processamento por plasma, utilizou os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sa, Sq, Sz, Sp, Sv, Sds, Ssk, Sku.

3.4.3 Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)

Com objetivo de caracterizar as fases presentes nas superfícies das amostras de nióbio não nitretado e de nióbio nitretado por plasma, os corpos de prova foram analisados por difratometria de raios-X, utilizando um equipamento XRD 7000, da marca SHIMADZU, com tubo de cobre, para configuração θ variando a configuração de 30 a 120° , com velocidade de varredura de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$.

3.4.4 Caracterização por microdureza

Com objetivo medir a dureza das amostras estudadas, utilizou-se a técnica de microdureza com escala de medição Vickers. Foram usadas cargas de 25, 50, 100 e 200 gf. Para este ensaio, o equipamento utilizado foi o HM-Hardness Testing Machine, da marca MITUTOYO.

3.4.5 Caracterização por nanoindentação

A nanodureza da superfície tratada e o teste de resistência ao risco foram realizados a partir da técnica de nanoindentação, utilizando um sistema de nanoindentador XP-MTS INSTRUMENTS.

3.4.5.1 Caracterização por nanodureza

Para medida da dureza e módulo de elasticidade foi utilizado o método de Oliver e Pharr, com um penetrador de geometria Berkovich e o programa Test Works 4, da MTS Systems Corporation. Foram realizadas 25 (vinte e cinco) indentações dispostas numa matriz (5 x 5) com espaçamento de 100 μm entre elas. Os ensaios foram realizados com carga de 400 mN (40gf) e 12 ciclos de carga-descarga em todas as amostras.

3.4.5.2 Caracterização por teste de resistência ao risco

Para cada amostra foram realizados três testes de nanoriscamento. Cada teste é composto por três estágios, descritos a seguir: No primeiro estágio a ponteira do penetrador realiza um levantamento da rugosidade superficial da amostra ao longo dos 800 μm avaliados, obtendo com isso perfis de rugosidade 2D; No segundo estágio é a fase onde é efetivamente realizado um risco, através da aplicação crescente da carga de 400 mN, usando um indentador Berkovich, com comprimento de 600 μm ; e no terceiro estágio é realizado um levantamento do perfil residual da amostra, após o ensaio de nanoriscamento com objetivo de determinar os valores de recuperação elástica do material.

Os ensaios de nanoriscamento foram realizados utilizando cargas 0 a 400 mN, comprimento 0 a 600 μm e velocidade de translação de 10 μms^{-1} . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR.

Com este ensaios, as seguintes informações podem então ser obtidas: carga aplicada ao longo do risco, profundidade de penetração plástica ao longo do comprimento do risco, carga crítica necessária para início de arrancamento do filme,

ou de uma falha sobre o filme, espessura do filme e coeficiente de atrito. Posteriormente, com o auxílio do microscópio ótico/eletrônico, pôde-se observar a formação de trincas e a morfologia de fratura, causadas pelo risco.

3.4.6 Ensaios de cavitação nas amostras de nióbio

Testes de cavitação foram conduzidos nas superfícies nitretadas e não nitretadas de acordo com a norma ASTM G32-10. Este método de teste pode ser utilizado para estimar a resistência dos materiais à erosão por cavitação que possam ser encontradas em bombas, turbinas hidráulicas, dinamômetros, válvulas, rolamentos, camisas de cilindro de motores a diesel e hélices de navios.

O aparelho experimental utilizado no teste de cavitação é Ultrasonic Generator GMBH tipo 500, marca KLN Ultraschall. A temperatura do banho de água destilada foi mantida a 25 (2)°C. A superfície da amostra de teste foi mergulhada em 12 (4) mm de água destilada, foi mantida à distância de 0,5 (0,005) mm a partir da ponta da sonda até a amostra. A perda de massa de amostras de teste foi determinada por meio de uma balança de precisão de 0,1 mg, cada uma das medições de peso é realizado três vezes para assegurar a reprodutibilidade dos resultados. A frequência vibratória é de 20 (0,2) kHz. A ponta da sonda foi fabricada com aço inoxidável AISI 304.

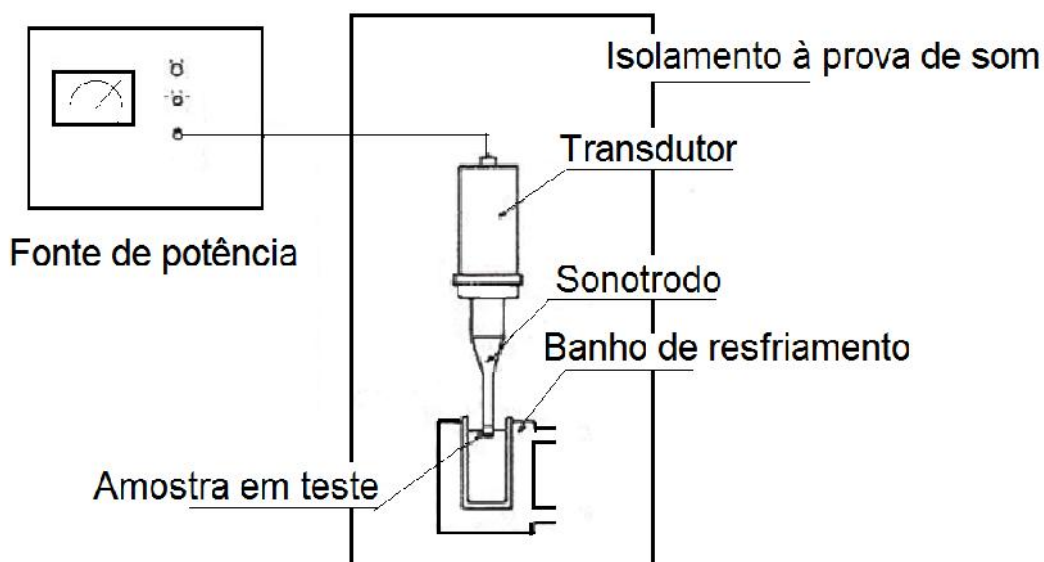
As amostras de nióbio nitretadas foram submetidas à erosão por cavitação pelo tempo de teste de 960 minutos. O período de tempo, entre as medições de massa foi 20 minutos, até completar o tempo de ensaio de 240 minutos, depois disso, o tempo entre as medições de massa, foi de 120 minutos, até completar o tempo total de ensaio. As amostras de nióbio recozido foram testadas até 240 minutos, e as medições de perda de massa foram realizadas a cada 20 minutos. Após e durante os testes, as superfícies desgastadas foram analisadas por MEV, a fim de identificar os mecanismos de desgaste.

3.4.6.1 O aparato para ensaio de cavitação

O equipamento de cavitação vibratório, mostrado na Figura 10, utilizado para este método de ensaio produz oscilações axiais na amostra em teste inserido a uma

profundidade especificada no líquido de teste. Este método de teste pode ser utilizado para estimar a resistência relativa dos materiais à erosão por cavitação como pode ser encontrado, por exemplo, em bombas, turbinas hidráulicas, dinamômetros hidráulicos, válvulas, rolamentos, camisas de cilindro de motores a diesel, hélices de navios e em passagens de fluxo internas com obstruções. Cavitação vibratória é causada pelas variações da pressão no interior de um líquido, induzidos pela vibração de uma superfície sólida, imerso no líquido [53]. A norma ASTM G-32 apresenta de forma detalhada as principais características do aparato experimental usado para o referido ensaio.

FIGURA 10 - Esquema do equipamento de erosão por cavitação vibratória, adaptado da ASTM G32-10 [43].



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

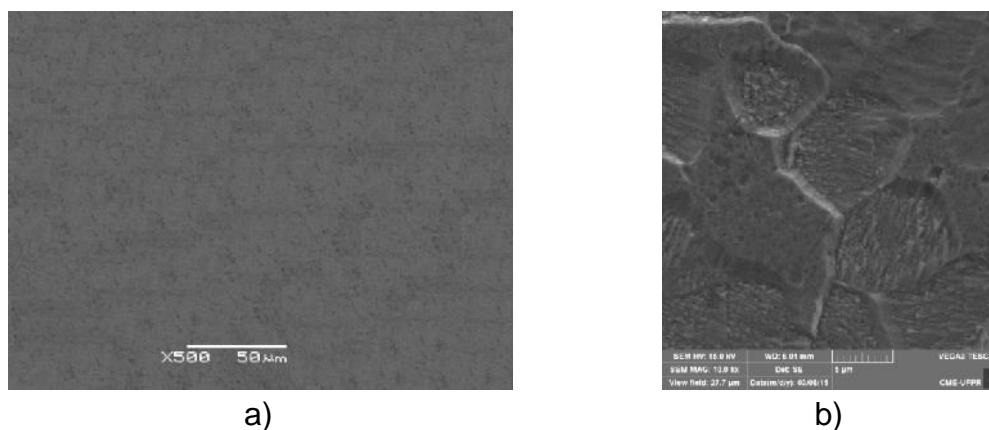
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRAS DE NIÓBIO NÃO NITRETADO

Na sequência serão apresentados e discutidos os resultados para as amostras não nitretadas, na condição inicial de estudo.

4.1.1 Microestrutura e Aspecto Superficial

As amostras foram polidas de acordo com o procedimento indicado anteriormente. A Figura 11(a) mostra a imagem obtida por MEV da superfície polida. A Figura 11(b) mostra uma microestrutura típica de nióbio recozido, o qual é caracterizado pelos grãos equiaxiais presentes em todo o substrato de nióbio, mostrando que o tratamento de recozimento teve o efeito desejado sobre a amostra, recristalizando-a completamente.

FIGURA 11 - Amostras de nióbio recozido a) Aspecto superficial do polimento feito nas amostras de nióbio recozido; b) Microestrutura do nióbio recozido, polido e atacado quimicamente.



4.1.2 Rugosidade 3D

Os resultados para os parâmetros de rugosidade 3D escolhidos para comparar a evolução da topografia da superfície nitretada, apresentados na Tabela 1, foram de 0,06 (0,006), 0,07 (0,007), 10900 (445), 5,45 (1,70) e -0,86 (0,20), para Sa, Sq, Sds, Sku, Ssk.

Considerando os resultados Ssk, o valor negativo de (-0,85) verificado na superfície não nitretada confirma a ocorrência de uma superfície que apresenta riscos profundos, e/ou picos removidos, coerente com a condição inicial da superfície estudada, a qual foi conseguida por polimento.

Para o parâmetro de rugosidade Sz o valor encontrado foi de 0,60 (0,07). O valor encontrado para parcela que corresponde a altura do vale em relação ao plano médio é representado pelo parâmetro Sv 0,40 (0,06), e a parte do resultado que representa a altura dos picos em relação ao plano médio é dado por Sp 0,20 (0,06) que concorda com o parâmetro Ssk e com a condição da superfície polida.

Para concluir, foi encontrado o valor de 5,45 para Sku para superfície não nitretada. Para $Sku > 3$, isso indica a presença de diversos picos altos e muitos vales profundos.

TABELA 1 - Valores de rugosidade 3D para o nióbio não nitretado.

Condição	Sa (μm)	Sq (μm)	Ssk	Sku
Não nitretado	0,06 (0,006)	0,07 (0,007)	- 0,86 (0,20)	5,45 (1,70)

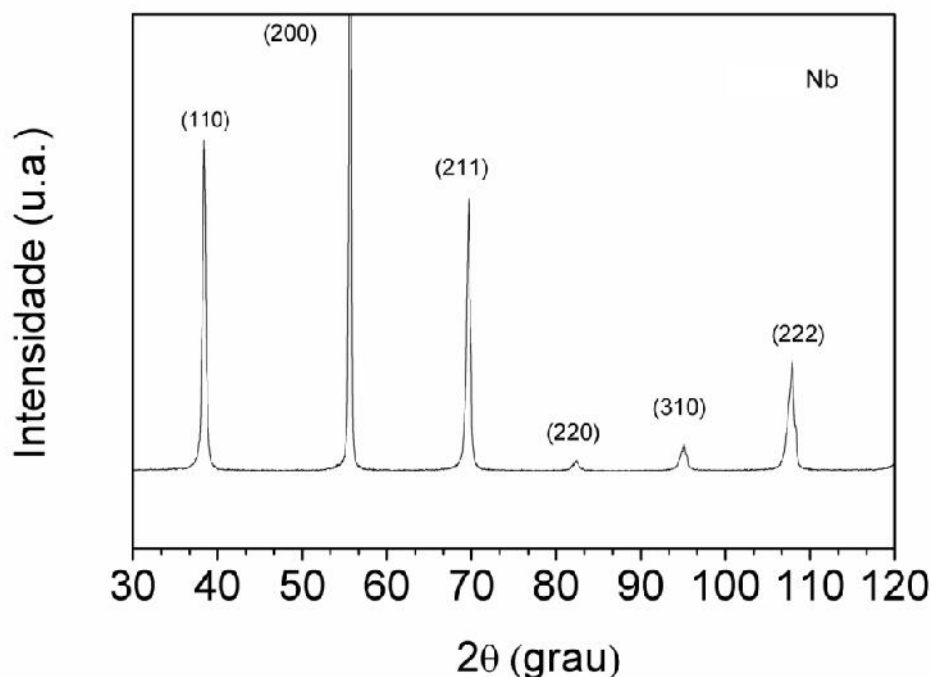
Condição	Sz (μm)	Sv (μm)	Sp (μm)	Sds ($1/\text{mm}^2$)
Não nitretado	0,60 (0,07)	0,41 (0,06)	0,17 (0,01)	10900 (445)

4.1.3 Difratometria de raios-x (DRX)

Com objetivo de caracterizar as fases presentes na superfície do nióbio, as superfícies foram analisadas por difratometria de raios x. Na Figura 12 apresenta-se o espectro de difratometria de raios x para uma superfície de amostra de nióbio não nitretado. Verifica-se a presença de seis picos que caracterizam o nióbio, para as posições 2θ de 38.75°, 55.84°, 69.68°, 82.78°, 95.30° e 106.69°, presentes na ficha JCPDS 02-1108.

Na Figura 12, os picos de maior intensidade de Nb estão identificados por seus índices de planos (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0) (2 2 2) e (3 1 0), característicos da estrutura cristalográfica CCC. Nas referências [2] e [41] os picos encontrados são semelhantes.

FIGURA 12 - Resultado do ensaio de difração por raios-X para Nb não nitretado



4.1.4 Microdureza (Vickers)

A dureza é a propriedade mecânica que fornece uma medida da resistência à deformação plástica de um material. De maneira geral, a medida de dureza é dada pela razão entre a carga aplicada e a área da deformação plástica produzida. Os valores de dureza Vickers encontrados para carga de 50 gf tem como resultado de média e desvio padrão, para um total de cinco medidas, o valor encontrado de 85 (1) HV e apresenta semelhança com o valor encontrado na literatura para o nióbio recozido, que apresenta valor de dureza de 80 HV [2, 13]. Para fins de comparação com as superfícies nitretadas, também foram realizadas medições com cargas de 25, 50, 100 e 200 gf.

4.1.5 Nanoindentação

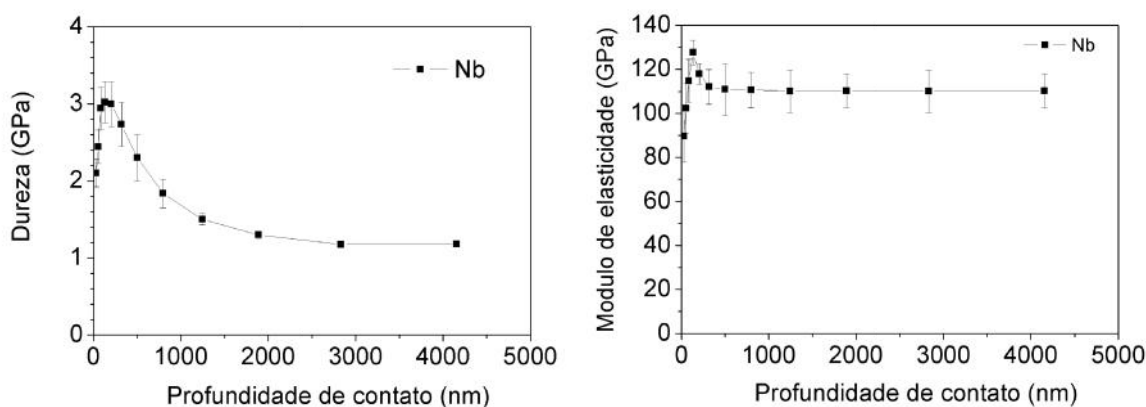
Neste tópico foi realizada a caracterização das amostras por nanoindentação, apresentando os valores encontrados de dureza e nanoriscamento.

4.1.5.1 Dureza

Grande parte das técnicas convencionais para determinar a dureza envolve medir a deformação do material, depois de realizada a indentação. Para medir dureza de materiais submetidos a tratamentos superficiais, muitas vezes essas técnicas convencionais não podem ser aplicadas com sucesso, pois as cargas a serem utilizadas são geralmente grandes, de modo que a dureza medida é fortemente afetada pela menor dureza do substrato.

Na Figura 13 estão os valores de dureza e do módulo de elasticidade determinados através da técnica de nanoindentação para o nióbio não nitretado. Estes valores encontrados, para o módulo de elasticidade (103 GPa) e para dureza (1,3 GPa), estão em concordância com os valores de dureza relatados para o substrato de nióbio na referência [34]. Pode-se notar que, para uma pequena profundidade, a técnica de medição mostra um encruamento superficial devido ao processo de lixamento e polimento, representado na região onde o valor de dureza cresce, até seu valor de dureza máxima, mostrado na Figura 13.

FIGURA 13 - Valores medidos no ensaio de nanoindentação: a) Dureza; b) Módulo de elasticidade.



Este valor de dureza máxima corresponde portanto ao efeito do encruamento do material em análise, e ocorre para profundidade de indentação da ordem de 100 nm. Para a faixa de 0 à 100 nm de profundidade de indentação o crescimento da dureza pode ser devido a efeitos da rugosidade da superfície testada.

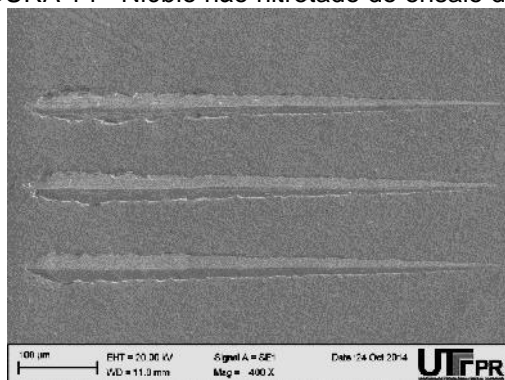
A partir de seu valor máximo de dureza, este se decresce à medida que a profundidade de indentação aumenta, devido à maior carga aplicada, o que é atribuído ao efeito de menor dureza do núcleo do substrato não afetado pelo encruamento decorrente do processo de polimento.

4.1.5.2 Teste de resistência ao risco

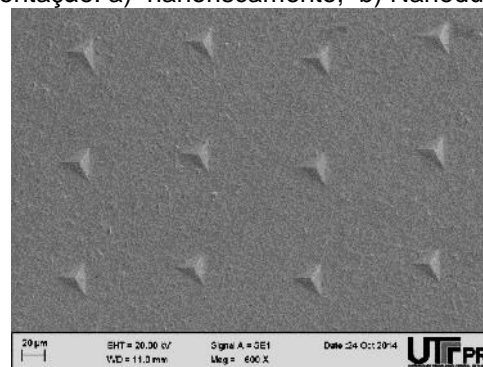
Os resultados do teste de resistência ao risco para a amostra de nióbio não nitretado indicam que a profundidade máxima de penetração no teste de resistência ao risco é de 3240 nm para carga máxima de 400 mN, com valor máximo da profundidade do perfil residual de 2064 nm (deformação plástica) e o retorno elástico ou deformação elástica apresentando valor de 1176 nm (teste de resistência ao risco, gráfico do ensaio é mostrado no apêndice A, Figura A1).

Pode-se observar na Figura 14 (a), através das imagens realizadas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, o aspecto dos riscos realizados por nanoindentação, onde não há indícios de trincas, ocorrendo apenas o “sulcamento”, devido à deformação plástica causada pela carga aplicada gradualmente durante o teste de resistência ao risco e, na Figura 14 (b), pode-se ver o aspecto das indentações em formato de matriz. A ausência de trincas, localizadas junto às indentações, deve-se ao fato de que o nióbio é um material muito dúctil, com baixa dureza.

FIGURA 14 - Nióbio não nitretado do ensaio de nanoindentação: a) nanoriscamento; b) Nanodureza.



a)



b)

4.1.6 Cavitação do nióbio não nitretado

Os resultados iniciais determinados pelo ensaio de cavitação para o nióbio puro, representados na Tabela 2, apresentam a perda de massa acumulada, na ordem de 43,9 mg/h, para um tempo de ensaio de 180 min. Também foi determinada a taxa média de erosão, com valor de 14,7 mg/h.

TABELA 2 - Perda de massa acumulada e taxa média de erosão para o nióbio não nitretado

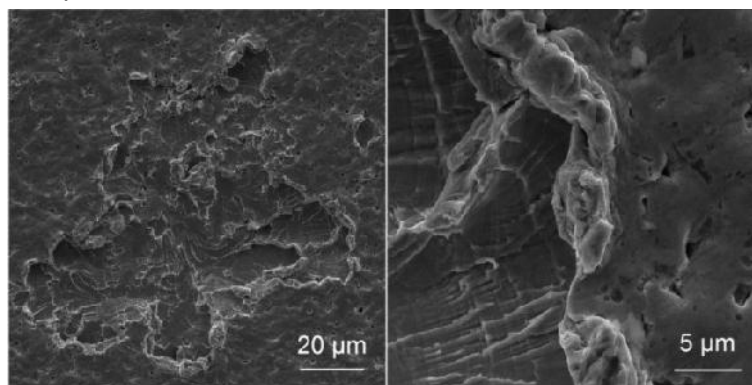
Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
PMA (mg)	Nb não nitretado	0	0	0	0	2,3	8,1	16,4	23,1	32,6	43,9
TME (mg/h)	Nb não nitretado	0	0	0	0	1,75	4,85	8,2	9,9	12,3	14,7

Para o caso de nióbio recozido, tal como apresentado em [2], a energia fornecida pelos impactos de micro-jatos de água, seria em maior proporção para produzir trabalho de deformação plástica na superfície da amostra, o que resulta no efeito de endurecimento por deformação (encruamento), que precede necessariamente o processo de formação de trincas em materiais tipicamente dúcteis, como o nióbio. Na Figura 15(a) são mostrados aspectos da amostra não nitretada submetida a cavitação, objeto do presente trabalho, onde é possível ver as marcas de fadiga, como estrias, que é típico mecanismo de fratura devido a erosão por cavitação de materiais dúcteis. A Figura 15(b), mostra uma cratera profunda típica da erosão por cavitação de materiais dúcteis. Por outro lado, em materiais mais duros, como as cerâmicas, não são susceptíveis de formar uma cratera ("pit") profunda, quando expostas a erosão por cavitação [1].

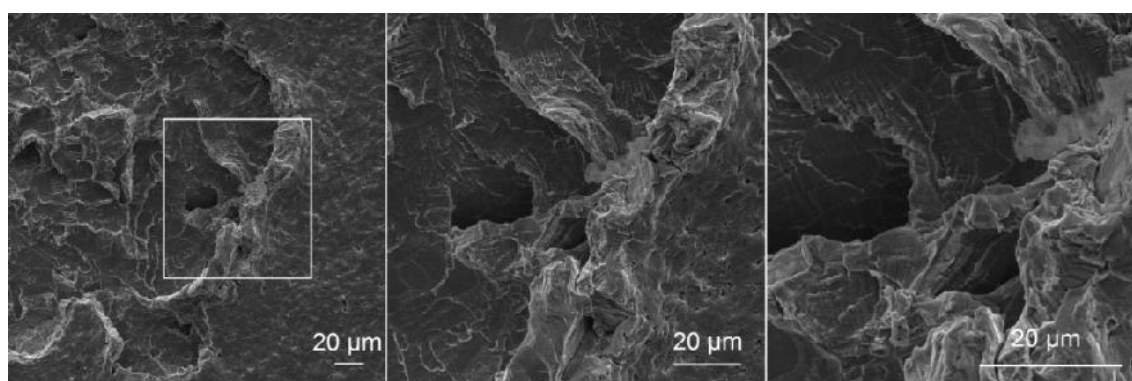
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA

Os resultados preliminares da cavitação de uma amostra de nióbio nitretado foram usados para verificar a viabilidade do tratamento em relação à resistência a erosão por cavitação. Para dar continuidade a pesquisa, foram realizadas três séries de estudo variando parâmetros da nitretação por plasma.

FIGURA 15 - Aspecto de uma cratera no nióbio recozido, cavitado parcialmente, durante 60 min., a ampliação mostra: a) Marcas de fadiga, como estrias; b) Região onde a erosão, tem aspecto é de uma cratera profunda, típica de materiais dúcteis.



a)



b)

4.2.1 Resultados preliminares: cavitação de uma amostra de nióbio nitretada por plasma

Considerando que o presente estudo é totalmente inédito, e antes de qualquer iniciativa no sentido de se definir a melhor abordagem para realizar o presente trabalho, um estudo preliminar envolvendo uma amostra nitretada por 4 h, em duas etapas de 2 h, intercaladas com resfriamento da câmara de tratamento, foi realizado no sentido de verificar a potencialidade da presente proposta. A NPP desta amostra foi feita usando-se os seguintes parâmetros: temperatura de 1080 °C, pressão de 9 Torr, mistura gasosa com 90%N₂+10%H₂ e taxa de fluxo de 300 sccm, sendo aplicada uma tensão de pico de 700 V.

Os resultados desta condição de estudo (4h) estão descritos no estudo de NPP da série VTO, sendo relativo ao tempo de nitretação. Serão apresentados

apenas os resultados comparativos, inicialmente obtidos para o comportamento à cavitação da superfície tratada.

A Tabela 3 mostra que para a amostra nitretada durante 4 h, a perda de massa acumulada e a taxa média de erosão encontradas foram de 44,5 mg e 2,78 mg/h, respectivamente, para um tempo de cavitação de 960 min. O resultado encontrado para o nióbio não nitretado em que a perda de massa acumulada e a taxa média de erosão foram de 43,9 mg e 14,7 mg/h, respectivamente, para 180 min. de cavitação.

TABELA 3 - Perda de massa acumulada e taxa média de erosão para amostra NPP durante 4h.

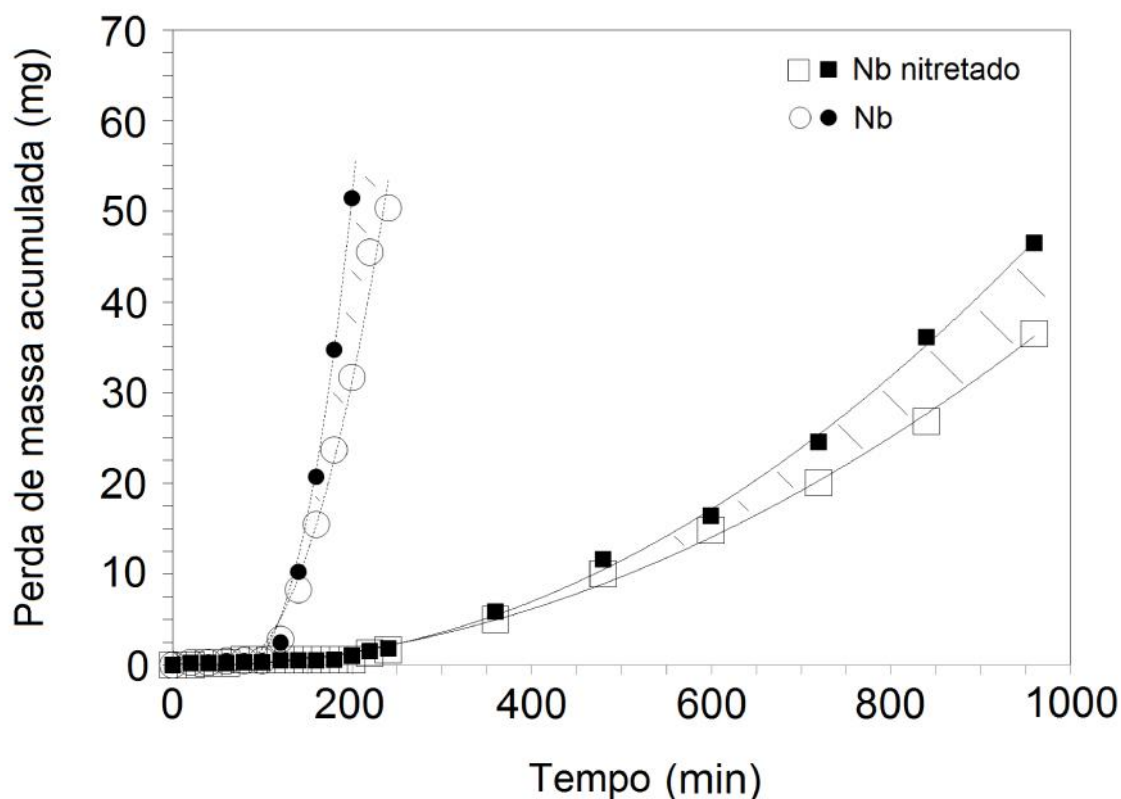
Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
PMA (mg)	Nb nitretado por 4 h	0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,6
TME (mg/h)	Nb nitretado por 4 h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)								
		200	220	240	360	480	600	720	840	960
PMA (mg)	Nb nitretado por 4 h	1	1,5	1,8	6,9	13,3	17,4	24,6	34,1	44,5
TME (mg/h)	Nb nitretado por 4 h	0,30	0,41	0,45	1,15	1,66	1,74	2,05	2,44	2,78

A Figura 16 mostra a perda de massa acumulada em função do tempo de cavitação para as amostras de nióbio recozido e nióbio nitretado por 4 horas. Constata-se que as superfícies nitretadas de nióbio em estudo, que constituem o sistema formado por 'cerâmica (NbN) + substrato metálico (Nb)', tendem a apresentar maior resistência à cavitação do que o nióbio recozido.

Neste caso, existe uma grande diferença de inclinação entre as curvas de erosão por cavitação apresentadas da Figura 16. Nas amostras nitretadas, para tempos maiores que o período de incubação, o comportamento à erosão por cavitação no sistema formado por "camada de cerâmica + substrato metálico", tende a ser alterado a partir do período de aceleração, apresentando uma transição mais lenta para o período de taxa de erosão máxima, quando comparado ao nióbio metálico. Essa alteração de comportamento impede a determinação do período de incubação nominal, de acordo com o modo recomendado pela norma ASTM G32-10. Deste modo, o período de incubação foi determinado de acordo com a definição da norma citada acima, onde a perda de massa é desprezível ou a taxa de erosão é insignificante em relação as fases posteriores.

FIGURA 16 - Curva de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para o nióbio recozido e o nióbio nitretado por 4 h.



Assim, para as condições estudadas neste trabalho, foi determinado que o período de incubação do nióbio nitretado (na ordem de 230 min.) foi pelo menos três vezes maior que o verificado para o nióbio não nitretado (na ordem de 70 min.). O resultado obtido para o período de incubação do nióbio não nitretado está próximo ao encontrado na referência [2].

O aumento da resistência à cavitação deve ser associado ao fato do nitreto de nióbio apresentar elevada dureza (aproximadamente 35 GPa) e módulo de elasticidade mais elevado (em torno de 400 GPa) do que o nióbio, assim, a camada de nitreto tende a responder elasticamente aos impactos causados pelo ensaio e isso explicaria seu melhor comportamento para testes de erosão por cavitação. Com base nos bons resultados obtidos, foram definidas as três séries de estudos propostas neste trabalho.

4.2.2 Caracterização da série VTO

Este estudo buscou variar o tempo de NPP, para realizar os tratamentos foram usados os seguintes tempos 1, 2, 3 e 4 h, sendo que a primeira condição de estudo (4 h) foi nitretada em dois estágios de duas horas (2 + 2 h).

Os demais parâmetros de tratamento são temperatura de 1080 °C, pressão de 9 Torr, com uma composição de mistura gasosa com 90%N₂ + 10%H₂ e com uma taxa de fluxo de 300 sccm, sendo aplicada uma tensão de pico de 700 V.

4.2.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

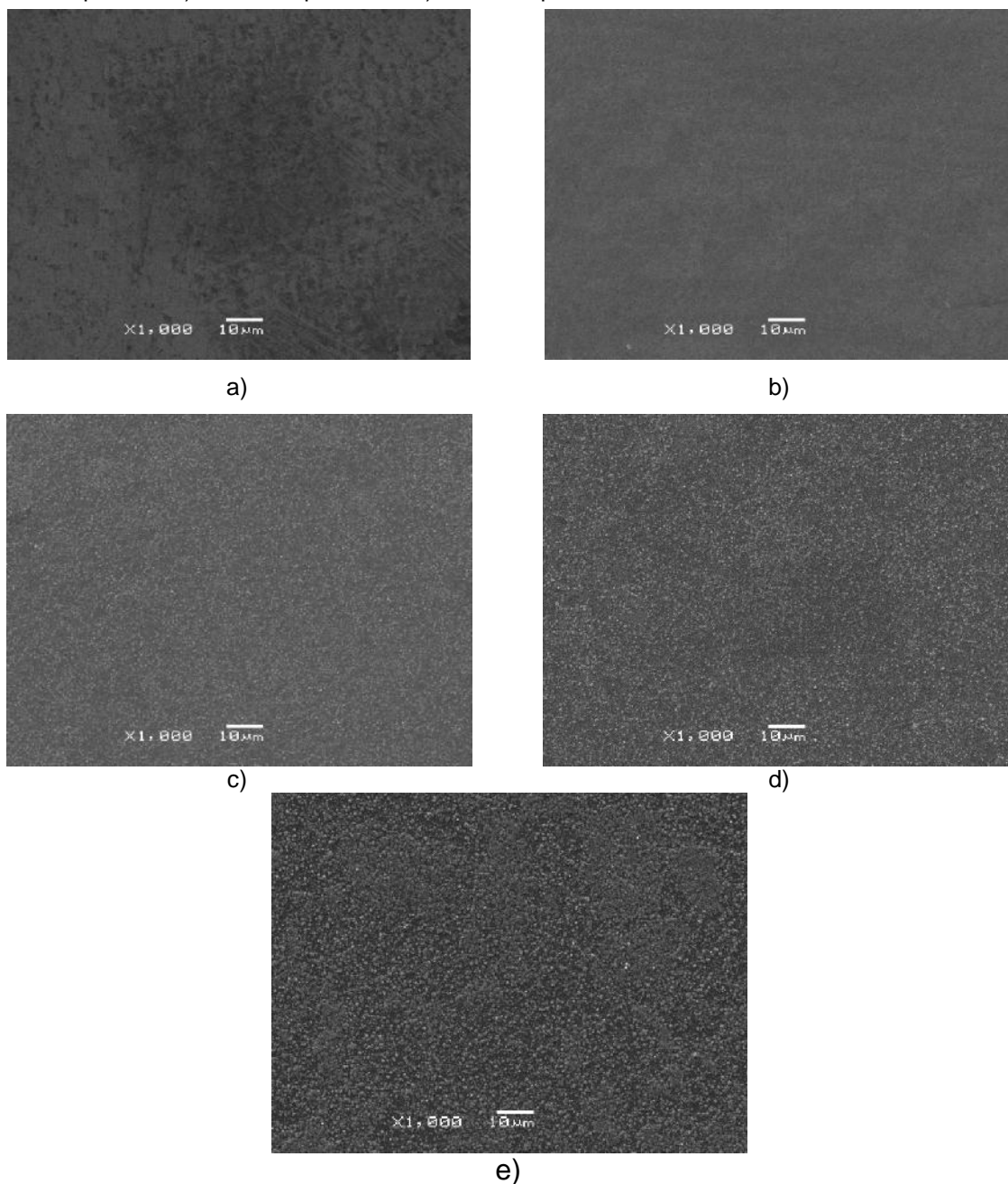
Esta técnica de caracterização foi utilizada para verificar a morfologia da superfície nitretada, medir a espessura da camada nitretada obtida nos tratamentos de NPP e fazer análise química por EDS.

i) Morfologia da superfície nitretada

O aspecto da superfície das amostras de nióbio estudadas, em condições de não nitretada e nitretada, é mostrado na Figura 17, que apresenta o resultado da microscopia eletrônica por varredura (MEV). Foi possível observar a diferença da morfologia superficial entre o nióbio puro e para cada condição de tratamento.

Comparando as imagens das amostras nitretadas a 1080 °C, pode-se notar que com o aumento do tempo de tratamento formam-se maior quantidade de ilhas de nitretos, indicando que a superfície torna-se mais rugosa. Isto acontece em função da intensificação do mecanismo de “sputtering” e “redeposição” dos átomos metálicos sobre as superfícies das amostras nitretadas.

FIGURA 17 - Aspectos da superfície das amostras: a) Nióbio não nitretado; b) Nitretada por 1 h; c) Nitretada por 2 h; d) Nitretada por 3 h; e e) nitretada por 4 h.



Conforme foi aumentado o tempo de tratamento, a morfologia superficial da amostra foi sendo modificada. A quantidade das ilhas de nitretos aumenta de maneira proporcional ao tempo de tratamento. A dureza também foi significativamente aumentada, o que será apresentado de forma mais detalhada na sequência do trabalho. Essa variação da morfologia superficial deve-se ao tempo, a temperatura e ao processo de bombardeamento durante a nitretação por plasma.

ii) Espessura da camada nitretada

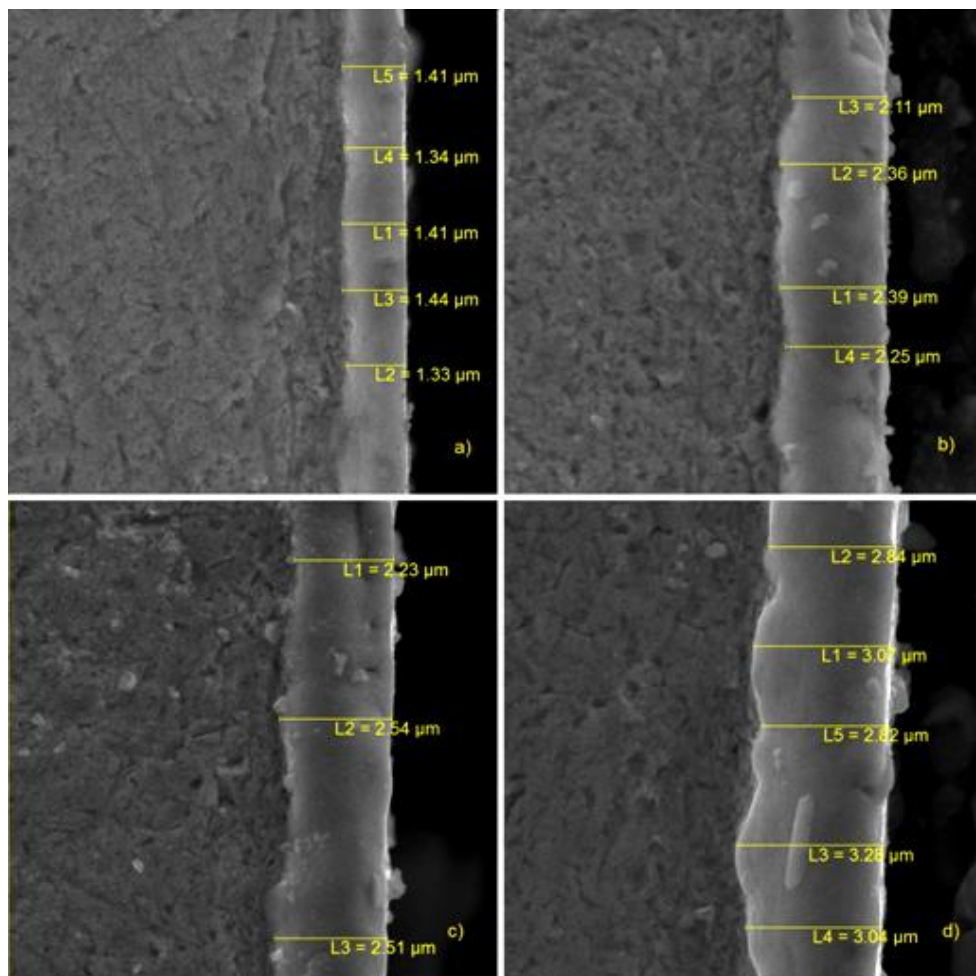
Os resultados encontrados para espessura da camada nitretada estão na Tabela 4, onde são apresentados os resultados da média e desvio padrão de oito medições realizadas com auxílio do MEV, para a série VTO. A espessura da camada aumenta conforme há um incremento no tempo de nitretação, comprovando coerência com a teoria e mostrando que o processo é controlado por difusão. Isto será discutido com mais detalhes na sequência do trabalho.

Devido a alta afinidade entre o nióbio e o nitrogênio, esta camada apresenta aspecto homogêneo e uniforme, como foi confirmado na Figura 18 por imagens de MEV. As imagens apresentadas na Figura 18 (a), (b), (c) e (d) mostram, respectivamente, as micrografias da seção transversal de amostras tratadas a 1080°C para os tempos de 1, 2, 3 e 4 h, onde a ocorrência de uma camada de difusão de nitrogênio é confirmada, onde observamos as camadas de nitretos formadas.

TABELA 4 - Valores médios e desvio padrão determinados para espessura da camada nitretada para o estudo do tempo de nitretação.

Condição	Espessura da camada (μm)
Nb nitretado por 1h	1,41 (0,05)
Nb nitretado por 2h	2,25 (0,12)
Nb nitretado por 3h	2,46 (0,07)
Nb nitretado por 4h	3,11 (0,20)

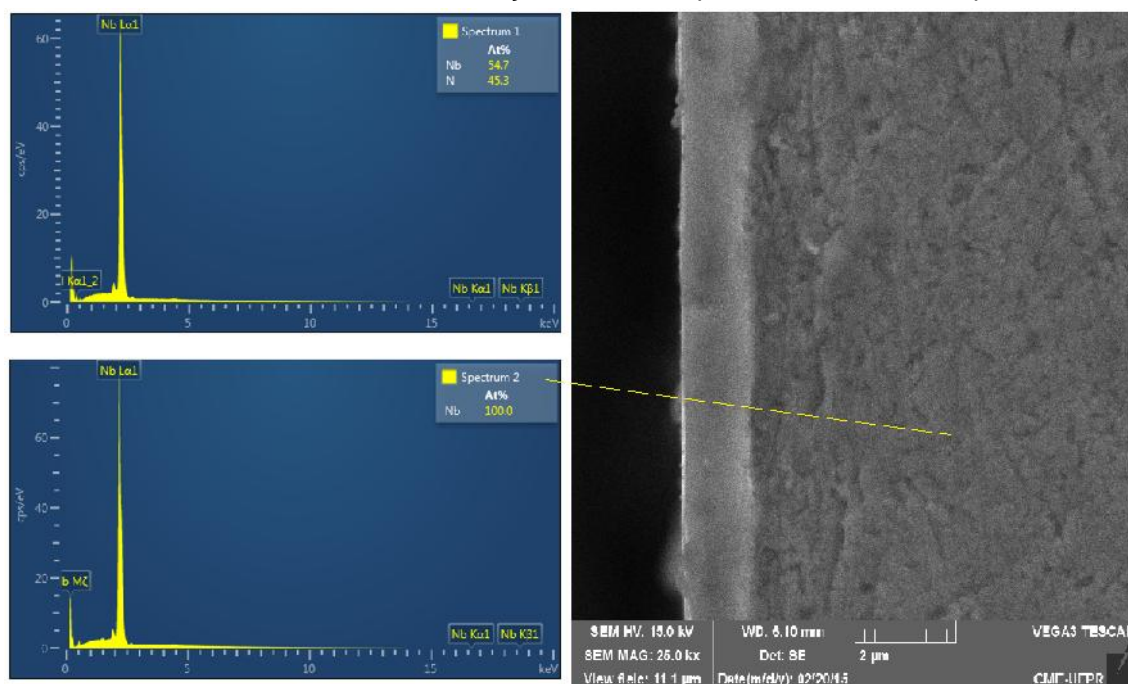
FIGURA 18 - Espessura da camada nitretada: a) Nitretada por 1h; b) Nitretada por 2h; c) Nitretada por 3h; d) Nitretada por 4h.



iii) Análise química por EDS

As imagens da Figura 19 mostram a seção transversal onde foi confirmada a presença da camada nitretada, através de análise por sonda de energia dispersiva (EDS), realizado em duas posições no substrato (spectrum 2), onde a leitura foi de 100% de nióbio e na camada nitretada, onde tem-se a presença de nióbio e nitrogênio confirmando a formação de nitretos na camada. Considerando que o nitrogênio é um elemento leve, a precisão da porcentagem indicada na análise não deve ser levada em conta, mas sim se há ou não a presença de nitrogênio.

FIGURA 19 - Análise de EDS realizado na seção transversal para amostra nitretada por 1 h.



iv) Consideração sobre a cinética da camada NPP para série VTO

Considerando-se que a nitretação é um processo controlado por difusão, o efeito do tempo sobre a cinética do processo mostra a dependência da espessura da camada com o tempo de tratamento [41,42,43], que pode ser descrito pela equação (1):

$$d = c (Dt)^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

d é a espessura da camada,

c é uma constante, t é o tempo de tratamento, e

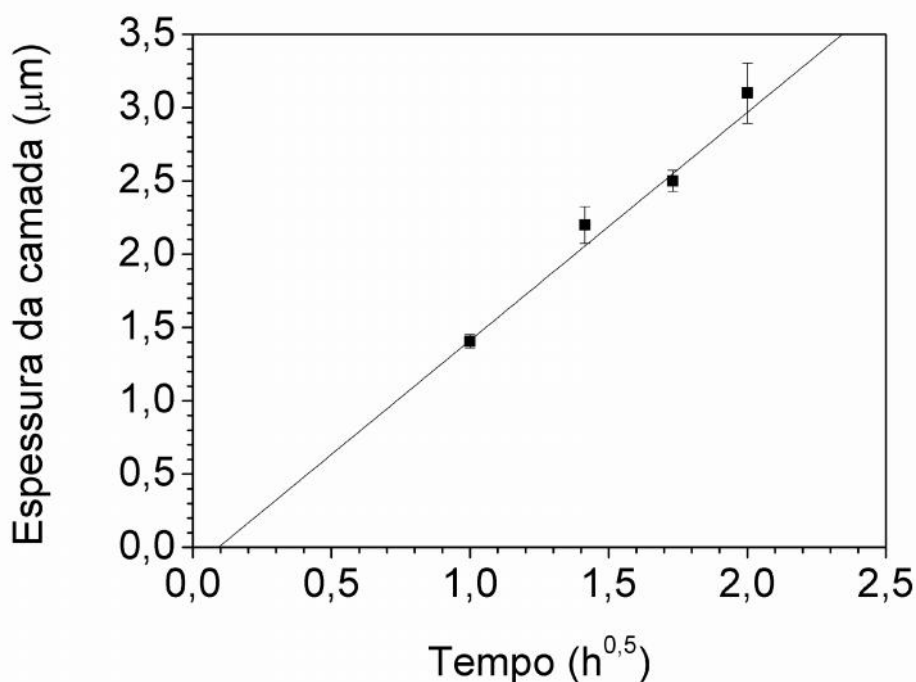
D é o coeficiente de difusão de nitrogênio na superfície tratada.

Neste caso considera-se que a variável D é dependente da temperatura - para uma temperatura de tratamento constante (como na série VTO) - então, D é

uma constante. A espessura da camada de difusão é uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento e está apresentada na Figura 20. Foi observada uma relação linear indicando que o processo é controlado por difusão [41, 42, 43].

Na sequência será estudado o processo de alteração da morfologia superficial com mais cuidado, a partir do qual se poderá avaliar o impacto destas diferentes morfologias superficiais com relação à topografia superficial, identificar as fases de nitretos formadas durante o processamento das amostras através do difratograma de raios-x, avaliar propriedades mecânicas da camada nitretada através de microdureza, nanodureza, nanoriscamento e espessura da mesma e, por fim, levantar a resistência à cavitação, para os diferentes tempos de nitretação.

FIGURA 20 - Espessura da camada em função de tempo $t^{0,5}$, para as amostras nitretadas durante os tempos de 1, 2, 3 e 4 h, da série VTO.

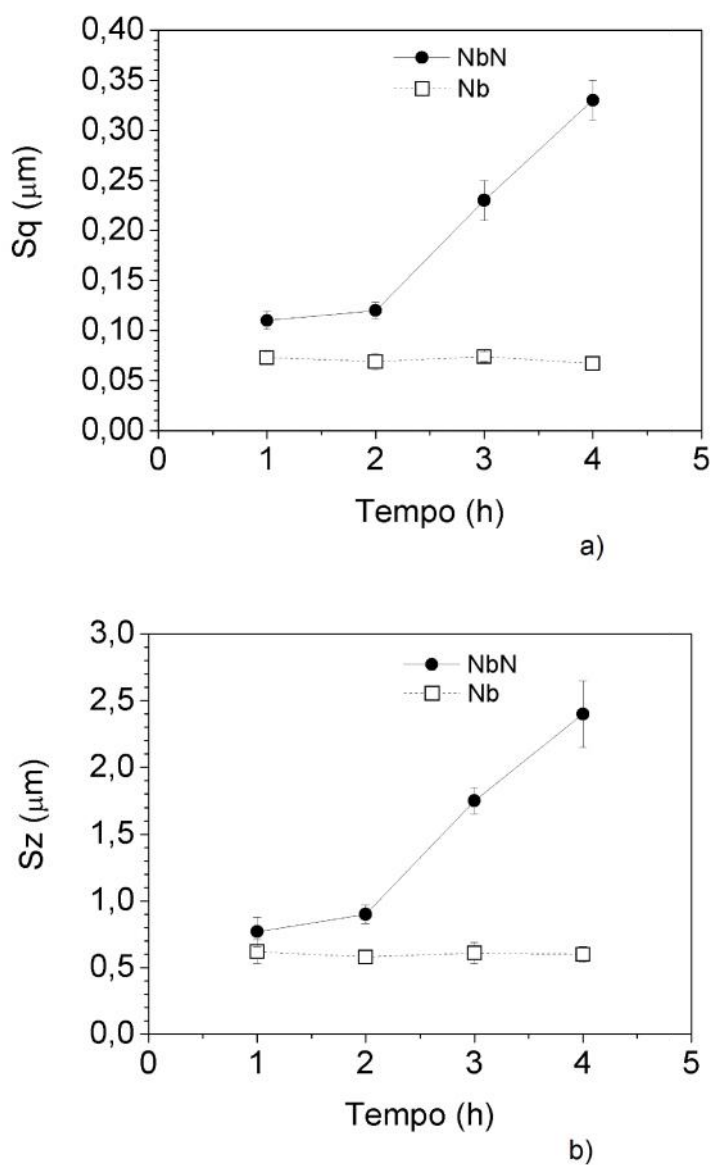


4.2.2.2 Caracterização da topografia superficial

Para avaliar as mudanças na topografia superficial, ocorridas no processamento por plasma, foram utilizados os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sq e Sz. Com objetivo de ilustrar o incremento da rugosidade com o tempo de nitretação, foram plotados valores dos parâmetros de rugosidade 3D em função do

tempo de nitretação. A Figura 21 mostra a evolução dos valores médios dos parâmetros de rugosidade 3D (Sq, Sz) em função do tempo de nitretação por plasma.

FIGURA 21 - Valores médios dos parâmetros de rugosidade pelo tempo de nitretação, para série VTO: a) Parâmetro Sq, b) Parâmetro Sz.



Para os valores do parâmetro de rugosidade, Sq é da ordem de 1,5 (1 h), 1,7 (2 h), 3,1 (3 h), e 4,9 (4 h) vezes superior, em relação ao verificado para as amostras de Nb não nitretado. Do mesmo modo, o parâmetro Sz apresenta um aumento da ordem de 1,2 (1h), 1,5 (2h), 2,9 (3h) e 4,0 (4h).

O parâmetro de acabamento superficial Sz, apresentado na Figura 21(b), onde esta representado o parâmetro de rugosidade Sz em função do tempo de nitretação, e que utiliza como referência o nióbio não nitretado, mostra que para os tempos de nitretação de 3 e 4 h os aumentos do parâmetro de rugosidade Sz são mais significativos. Os resultados completos para a medição da rugosidade superficial para série VTO foram apresentados na Tabela C1, do Apêndice C.

4.2.2.3 Caracterização por difratometria de raios-x (DRX)

Com objetivo de caracterizar as fases presentes na superfície do nióbio nitretado por plasma, as superfícies foram analisadas por difratometria de raios-X. As amostras de nióbio não nitretadas e nitretadas por plasma da série VTO, onde foram estudados os tempos de tratamento, foram avaliadas por meio de DRX, para 2θ variando de 30° a 120° .

Os arquivos de difração JCPDS utilizados para indexar os picos são os seguintes: para o Nb, JCPDS 02 1108; para a fase γ -NbN, JCPDS 25 1361 e para fase β -Nb₂N, JCPDS 39 1398 [4, 32, 34]. As fases γ -Nb₂N e β -NbN possuem uma estrutura hexagonal compacta (HCP) [13, 32].

Na Figura 22 é apresentado o resultado da comparação entre as medidas de difração por raios-X, para as amostras da série VTO e o nióbio não nitretado.

4.2.2.4 Caracterização por microdureza

Esta medição foi realizada com cargas de 25 gf, 50 gf, 100 gf e 200 gf. A Tabela 5 apresenta os resultados das medições de dureza pela técnica de microdureza. Pode-se notar a ocorrência de uma camada nitretada, que é confirmada através das medidas de microdureza, mostrando aumento da dureza para maiores tempos de nitretação, onde temos uma camada de maior espessura da camada nitretada. Nota-se, ainda, que com um maior tempo de nitretação temos um aumento da dureza, o que apresenta coerência com os valores medidos da espessura da camada, já que com uma camada de maior espessura temos uma influência menor das propriedades do substrato de nióbio.

FIGURA 22 - Resultado do ensaio de difração por raios x para série VTO, comparada entre as medidas de difração por raios-X, para as amostras da série VTO e o nióbio não nitretado.

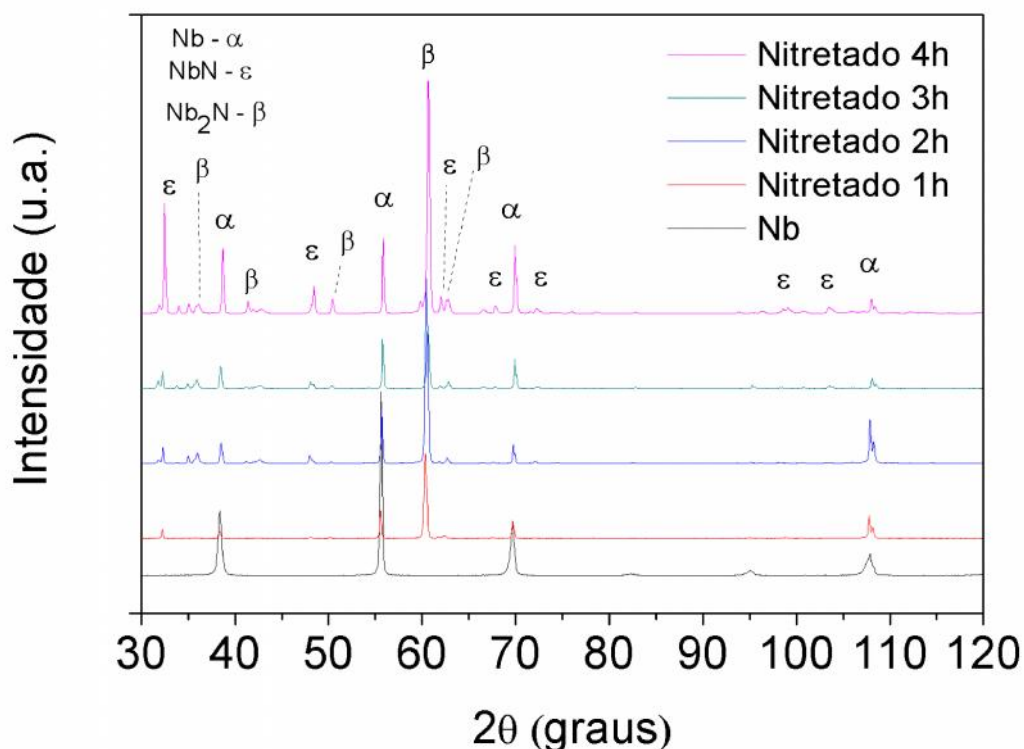


TABELA 5 - Valores de microdureza, medidos com as cargas de 25, 50, 100 e 200 (gf).

Carga (gf)	Condição				
	Nióbio Puro	Nitretada por 1 h	Nitretada por 2 h	Nitretada por 3 h	Nitretada por 4 h
25	90,7 (1,69)	717,7 (3,78)	823,3 (9,45)	845,0 (11,8)	883,3 (12,2)
50	84,6 (0,96)	489,3 (1,15)	534,0 (10,4)	553,7 (10,6)	574,0 (3,60)
100	81,9 (0,55)	329,2 (2,28)	436,8 (7,01)	509,8 (7,82)	531,2 (7,82)
200	84,1 (0,71)	266,8 (5,07)	371,0 (4,95)	433,6 (5,77)	483,2 (10,8)

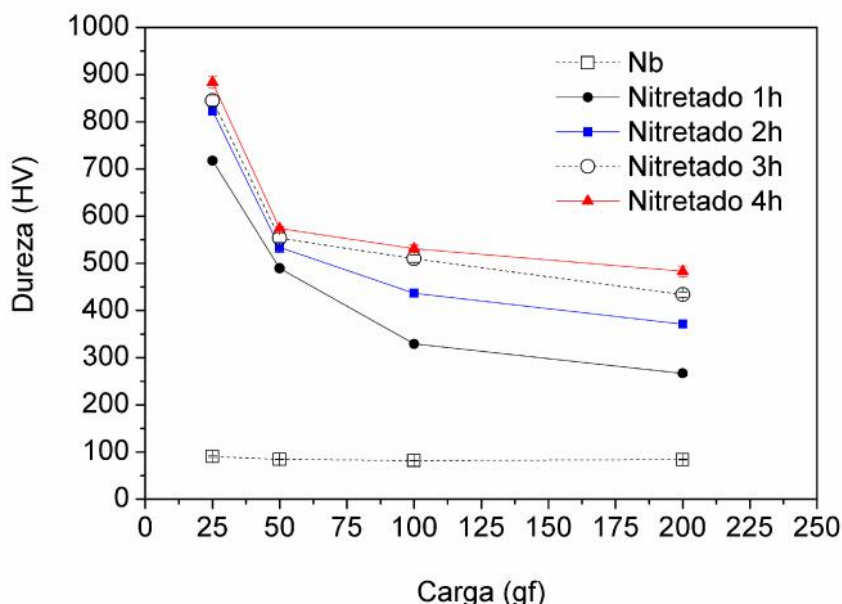
i) Valores medidos

Os resultados apresentados na Figura 23 mostram que quando há aumento da carga a dureza diminui, mostrando a maior influência das propriedades do substrato na medida de dureza. O aumento da dureza em relação a condição do nióbio puro, evidencia a existência de uma camada nitretada com elevada dureza na superfície das amostras tratadas.

Pode-se notar que para um maior tempo de nitretação temos um aumento da dureza, o que apresenta coerência com os valores medidos da espessura da camada, considerando que quando há uma camada com maior espessura tem-se

uma influência menor das propriedades do substrato na medição de dureza das amostras.

FIGURA 23 - Medidas de microdureza para série VTO, estudo do tempo de nitretação.



ii) Aspectos observado nas Indentações Vickers

Na Figura 24 observa-se o aspecto das indentações de microdureza Vickers para amostra nitretada por 1 h, com as cargas de 25, 50 e 100 gf. Nota-se que o tamanho da indentação e a ocorrência de trincas variam com o aumento de carga. Isto indica a presença de uma camada superficial com elevada dureza depositada sobre um substrato dúctil. A Figura 25 (a) (b) e (c) mostra imagens das indentações realizadas durante a medição de microdureza Vickers para as amostras nitretadas por 1, 2 e 3 h, respectivamente. Na amostra nitretada durante 3 h, observa-se uma menor quantidade de trincas em relação a superfície nitretada por 1 e 2 h, e isso se deve a maior espessura da camada nitretada devido ao maior tempo de nitretação.

No sistema composto por "camada nitretada + substrato metálico", as trincas indicam um comportamento frágil da camada nitretada com uma dureza elevada sobre um substrato de nióbio metálico supostamente dúctil, com baixa dureza.

FIGURA 24 - Indentações com carga de: (a) 25, (b) 50 e (c) 100 gf, para amostra nitretada por 1 h.

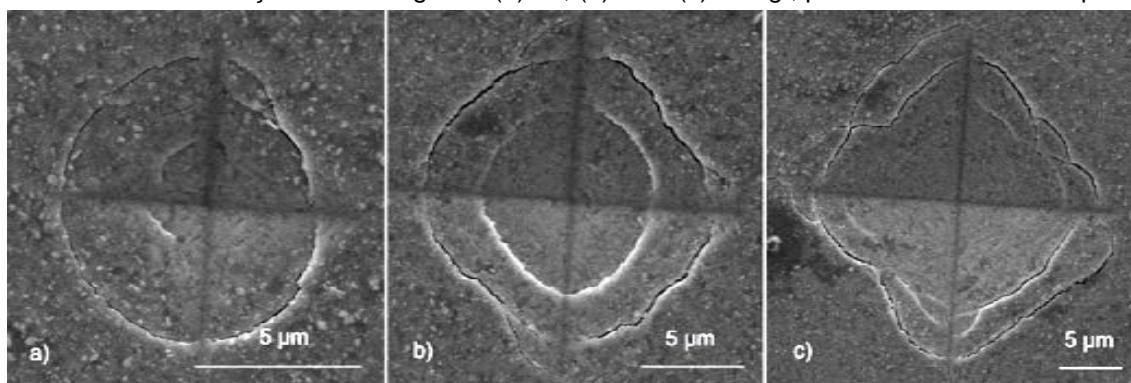
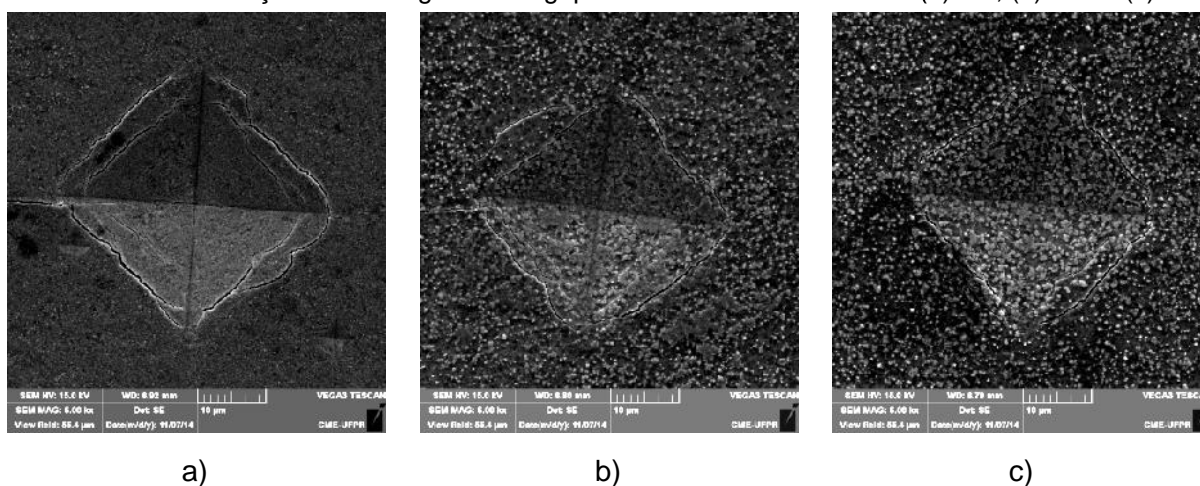


FIGURA 25 - Indentações com carga de 100 gf para as amostras nitretadas: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h.



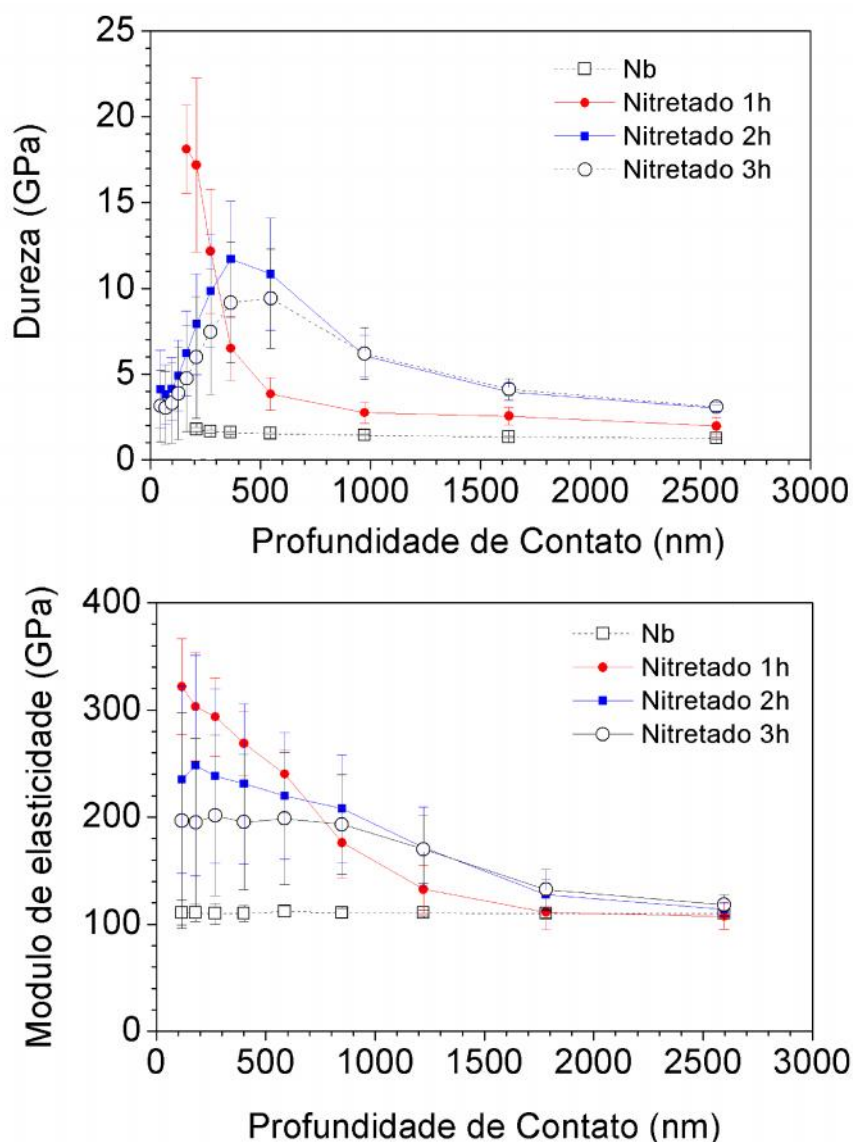
4.2.2.5 Caracterização por nanoindentação

A técnica de nanoindentação foi utilizada para medir a dureza e o módulo de elasticidade das amostras. As medições foram realizadas sobre a camada nitretada das amostras. Esta técnica de medição de dureza sofre influência da rugosidade superficial, por ser uma camada muito fina, apresentam medições que sofrem influência das propriedades do substrato.

i) Valores medidos de dureza e módulo de elasticidade

A Figura 26 mostra os gráficos de nanoindentação para cada tempo de tratamento, mostrando o perfil de dureza em relação à profundidade de contato em comparação com o nióbio puro. Quanto maior a profundidade, o valor de dureza tende a se aproximar dos valores encontrados para o nióbio puro.

FIGURA 26 - Medidas de dureza e módulo de elasticidade para série VTO, variação do tempo de nitretação.



As medidas de dureza para uma profundidade de 2500 nm, para amostras nitretadas por 1, 2 e 3 h, tendem a aproximar-se da dureza do substrato de Nióbio 1,3 GPa. A mesma aproximação pode ser observada para os valores do módulo de elasticidade das amostras tratadas por 1, 2 e 3 h, onde o substrato de Nióbio tem valor de 103 GPa.

Para a amostra com tempo de nitretação por plasma de 4h, não foi possível obter um valor de dureza. Isso pode ter sido motivado devido à alta rugosidade das amostras nas condições com maior tempo de tratamento.

Os resultados da Figura 26, para a amostra nitretada por 1 h, na profundidade de 150 nm, tem-se a dureza máxima de 18 (4) GPa. Para a amostra

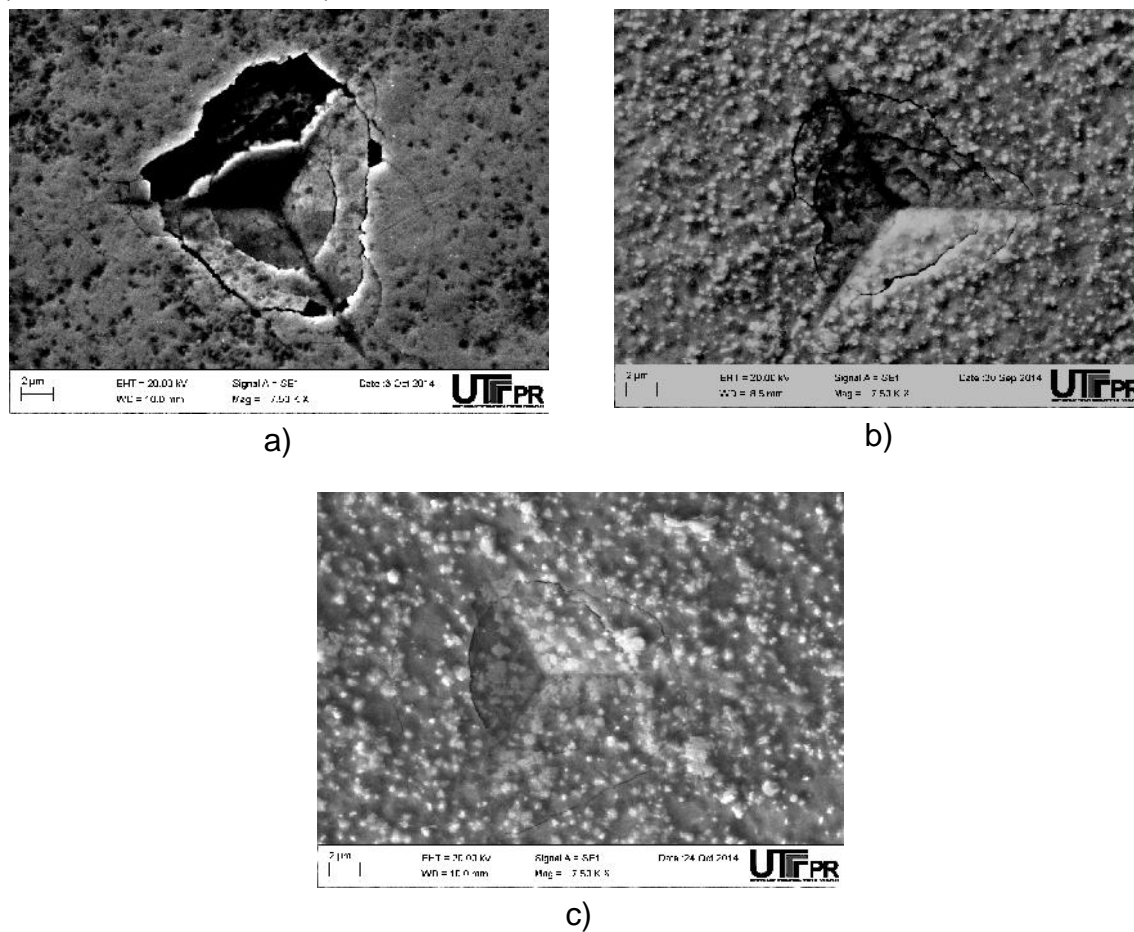
nitretada por 2 h, numa profundidade de 400 nm, verificou-se um valor de dureza máxima de 12 (3) GPa e para amostra nitretada por 3 h, o resultado encontrado para o pico de dureza foi de 9 (3) GPa, numa profundidade de 550 nm. Esses resultados indicaram uma tendência de queda para os valores de dureza com o aumento de tempo de nitretação, isso porque a rugosidade aumentou com o tempo de tratamento prejudicando a precisão da técnica, uma vez que a nanoindentação é indicada para superfícies com baixa rugosidade, e quando há uma rugosidade elevada, dificulta o contato entre o indentador e a amostra, afetando a precisão da técnica de nanoindentação.

ii) Aspecto superficial das indentações feitas com o indentador Berkovich

A Figura 27 (a) (b) e (c) apresenta as imagens das indentações realizadas nas superfícies nitretadas por 1, 2 e 3 h, respectivamente, para medição de dureza, na qual é possível ver que as indentações possuem trincas radiais. As imagens foram obtidas pela técnica de elétrons secundários (SE). Na Figura 27 (a), nota-se a presença de trincas e um pequeno “desplacamento” de parte da camada nitretada, situada na parte superior da indentação, para a amostra nitretada durante o tempo de 1 h. Nas Figuras 27 (b) e (c) observa-se que há uma diminuição na quantidade de trincas e não é possível ver “desplacamentos”, e isto está coerente com a maior espessura da camada encontrada para os tempos de nitretação de 2 e 3 h, respectivamente. A presença de trincas e, também, o aumento da rugosidade superficial causado pelo tratamento de nitretação por plasma, são fatores que levam a erros de medição pela técnica de nanoindentação [67, 68, 69].

Os resultados encontrados estão sofrendo influência das propriedades do substrato de nióbio e também das fontes de erro, como a elevada rugosidade da superfície e trincas radiais nas indentações, citadas no texto anterior, pois o valor de dureza encontrado na literatura para o nitreto de nióbio - Nb_2N é de 35 GPa.

FIGURA 27 - Detalhes das indentações de nanodureza, para a série VTO: a) Nitretado durante 1 h, b) Nitretado durante 2 h; e c) Nitretado durante 3 h.



4.2.2.6 Caracterização por teste de resistência ao risco

São apresentados neste tópico os valores medidos e as imagens do teste de resistência ao risco com auxílio do MEV.

i) Valores medidos

O teste de resistência ao risco realizado neste estudo apresenta como resultados a profundidade máxima do teste de resistência ao risco, o perfil residual e o retorno elástico. Também é possível utilizar a técnica MEV para verificar se houve trincas ou "arrancamento" na camada nitretada. A Tabela 6 apresenta os resultados do teste de resistência ao risco para série VTO.

Os resultados apresentam coerência com a espessura da camada obtida. Para a amostra nitretada durante 4 h, que tem a maior espessura de camada (3,1 μm), obteve-se menor profundidade durante o ensaio de resistência ao risco e a amostra na condição de 1 h apresentou a maior profundidade de 2173 nm e uma espessura de camada de (1,4 μm).

TABELA 6 - Resultados do teste de resistência ao risco para a série VTO

Condição	Parâmetros		
	Profundidade total (nm)	Perfil residual (nm)	Retorno Elástico (nm)
1 h	2175	1115	1060
2 h	2071	1020	1050
3 h	1930	930	1000
4 h	1776	888	888

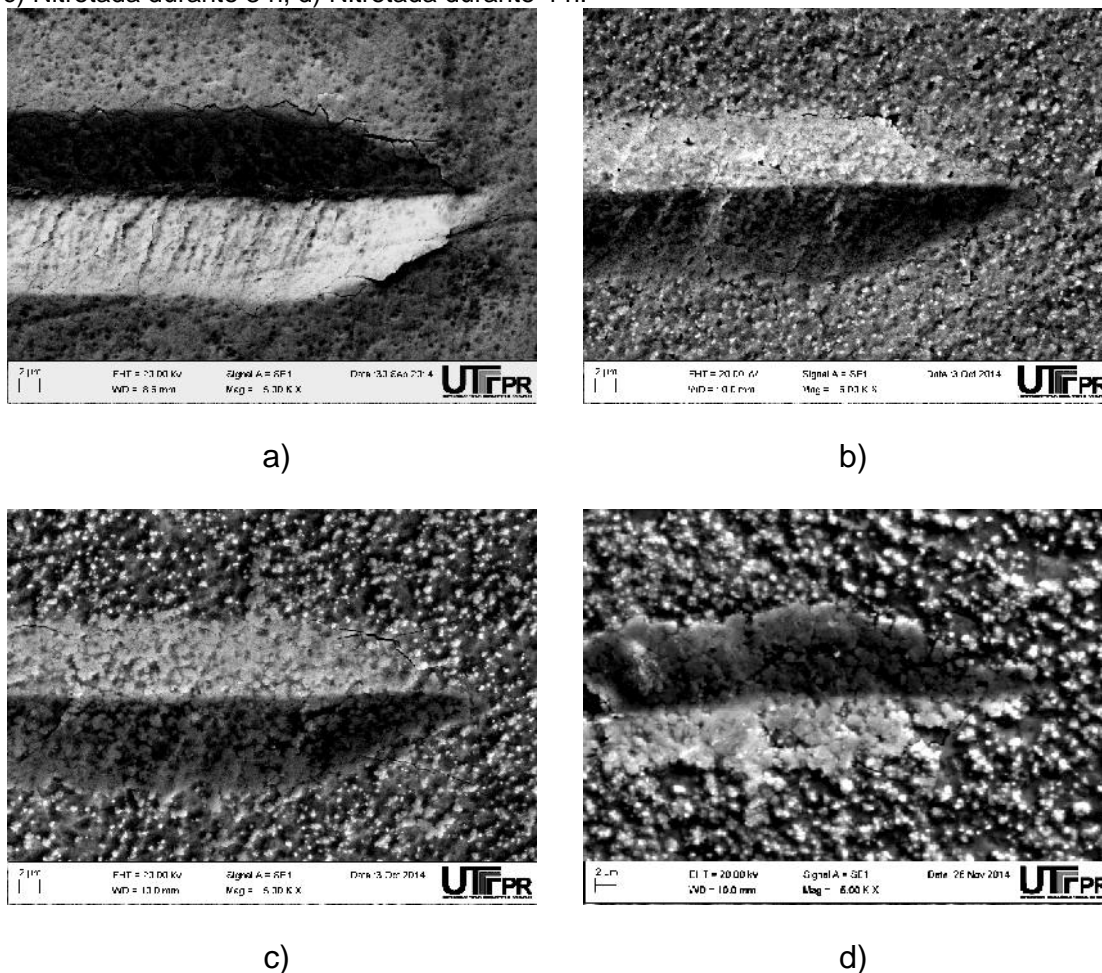
ii) Aspecto superficial do teste de resistência ao risco

A Figura 28 (a), (b), (c) e (d) apresenta imagens do teste de resistência ao risco para as amostras ensaiadas da série VTO, correspondendo aos tempos de nitretação de 1, 2, 3 e 4 h, respectivamente.

Observa-se que, com o maior tempo de nitretação, a largura e a profundidade dos riscos tendem a diminuir. Há uma menor quantidade de trincas no final do teste. Este resultado mostra um aumento da resistência ao risco na medida em que se amplia o tempo de nitretação, sendo coerente com o aumento da espessura da camada nitretada.

Se for comparado ao nióbio não nitretado, todas as amostras da série VTO apresentam melhor resultado, que foi proporcionado, principalmente, pelo aumento da dureza e do módulo de elasticidade, assim como em função da espessura da camada de nitretos formados na superfície da amostra durante a nitretação por plasma.

FIGURA 28 - Teste de riscamento da série VTO. a) Nitretada durante 1h; b) Nitretada durante 2h; c) Nitretada durante 3 h; d) Nitretada durante 4 h.



4.2.2.7 Ensaios de cavitação nas amostras de nióbio da série VTO

Este item apresenta os resultados encontrados para o ensaio de cavitação para série VTO.

i) Determinação da perda de massa acumulativa

A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados para a perda de massa acumulada (PMA), em função do tempo de cavitação, para amostras de nióbio não nitretado e nitretadas estudadas no presente trabalho.

Os resultados encontrados para a perda de massa acumulada (PMA), com valor de 43,9 mg, referem-se ao nióbio não nitretado, num tempo de cavitação 180 min. (3 h), para as amostras nitretadas por plasma, para um tempo de cavitação de 960 min.

(16 h). A perda de massa acumulada apresenta valores de 27,3, 25,5, e 18,9 mg para os tempos de nitretação de 1, 2 e 3 h, respectivamente.

TABELA 7 - Perda de massa acumulada para amostra não nitretada e para as amostras nitretadas durante os tempos de 1, 2, e 3 h, da série VTO.

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
PMA (mg)	Nb nitretado por 1 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nb nitretado por 2 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nb nitretado por 3 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		200	220	240	360	480	600	720	840	960	
PMA (mg)	Nb nitretado por 1 h	0	0,1	0,2	0,2	1,2	3,6	9,9	16,9	27,3	
	Nb nitretado por 2 h	0	0,1	0,3	0,5	1,85	4,4	8,9	15,9	25,5	
	Nb nitretado por 3 h	0	0,1	0,2	0,7	2	3,4	6,2	11,1	18,9	

A Figura 29 apresenta a perda de massa acumulada (PMA) em função do tempo de cavitação para as amostras não nitretada e nitretadas. Constata-se que as superfícies de nióbio nitretadas tendem a apresentar maior resistência a cavitação do que a superfície de nióbio não nitretado. Para o nióbio nitretado, a formação de fases de nitreto de nióbio (γ -NBN e γ -NB₂N) conduziu necessariamente a um forte reforço da superfície obtida, conforme resultados levantados. Os resultados para os testes de nanoindentação realizados na superfície das amostras nitretadas, e a medição das espessuras das camadas obtidas, confirmam que as camadas de nitreto de nióbio tendem a ser muito finas e apresentam elevada dureza.

ii) Determinação da taxa de erosão média

A Tabela 8 apresenta os resultados encontrados para a taxa de erosão média (TEM) em função do tempo de ensaio para a amostra de nióbio não nitretado e para as amostras nitretadas, estudadas no presente trabalho.

O resultado para taxa de erosão média para amostra não nitretada foi de 14,6 mg/h num tempo de teste de 180 min (3 h) e, para amostras nitretadas por plasma, a taxa de erosão média encontrada teve um valor de 1,71, 1,59 e 1,18 mg/h, para os tempos de 1, 2 e 3 h, respectivamente, para um tempo de

cavitação de 960 min, mostrando uma aumento na resistência à erosão por cavitação.

FIGURA 29 - Curva de perda de massa acumulada pelo tempo de ensaio, para a amostra de nióbio não nitretado e as amostras nitretadas da série VTO.

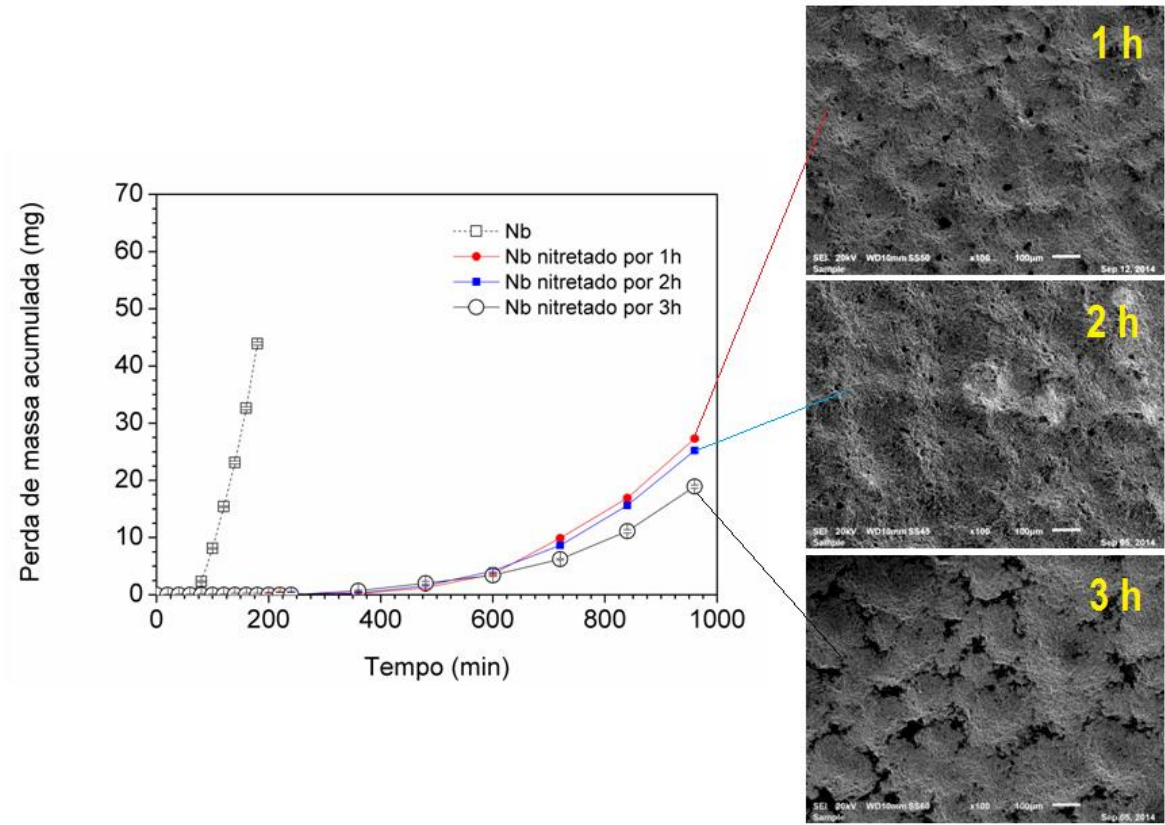


TABELA 8 - Valores da taxa de erosão média, para nióbio nitretado da série VTO.

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
TME (mg/h)	Nb nitretado por 1 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nb nitretado por 2 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nb nitretado por 3 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		200	220	240	360	480	600	720	840	960	
TME (mg/h)	Nb nitretado por 1 h	0,00	0,03	0,05	0,03	0,15	0,36	0,83	1,21	1,71	
	Nb nitretado por 2 h	0,00	0,00	0,00	0,08	0,23	0,44	0,74	1,14	1,59	
	Nb nitretado por 3 h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,34	0,52	0,79	1,18	

Além disso, os resultados da Tabela 9 também mostram que, para as amostras nitretadas por 1, 2 e 3 h, o período de incubação apresentou valores similares da ordem de 390 min., com aumento da ordem de 5,6 vezes mais elevado que o valor encontrado para o nióbio não nitretado, cujo período de incubação (PI) foi de 70 min. A taxa de erosão máxima teve valor na ordem de 28,8 mg/h para o nióbio não nitretado. Para as amostras nitretadas da série VTO, os valores são da ordem de 4,3, 4,1 e 3,1 mg/h, respectivamente para as condições de teste de 1, 2 e 3 h. Os valores da taxa de erosão máxima, em relação ao nióbio não nitretado diminuiram, e a variação dos resultados são da ordem de 6,7, 7 e 9,2 vezes menores, respectivamente para as condições de teste de 1, 2 e 3 h. Este resultado mostra que a taxa de erosão diminuiu em relação ao valor encontrado para o nióbio não nitretado.

TABELA 9 - Valores encontrados para tempo de incubação nominal e taxa de erosão máxima referente as amostras nitretadas da série VTO.

Condição	Período de incubação (min)	Taxa de erosão máxima (mg/h)
Nb nitretado por 1h	390	4,3
Nb nitretado por 2h	390	4,1
Nb nitretado por 3h	390	3,1

Assim, as amostras da série VTO apresentam melhor resistência a erosão por cavitação que o nióbio não nitretado. Este aumento da resistência à erosão por cavitação é devido às propriedades mecânicas da camada nitretada, formada a partir do tratamento de nitretação por plasma.

Ao comparar os resultados obtidos para as amostras da série VTO, nota-se que os resultados estão muito próximos. Todas as amostras apresentam o mesmo período de incubação, mas a condição de 3h apresentou o melhor resultado da série com a menor taxa de erosão máxima da série VTO igual a 3,1 mg/h. Este melhor resultado está relacionado com a maior da espessura da camada, sendo que esta é uniforme e com elevada e dureza aumenta a resistência a cavitação.

4.2.3 ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA (SÉRIE VTA)

Neste estudo buscou-se variar a temperatura de tratamento e os parâmetros utilizados no tratamento foram: pressão de 15 Torr, tempo de tratamento de 90 minutos, tensão de pico (V_{pico}) de 700 V, taxa de fluxo de 300 sccm, com uma mistura gasosa contendo 90% N_2 + 10% H_2 . As temperaturas usadas na nitretação por plasma foram de 980 , 1080 e 1180 °C. O tempo escolhido foi de apenas 90 min., porque a temperatura de 1180 °C é muito alta para o reator de plasma usado neste tratamento.

4.2.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

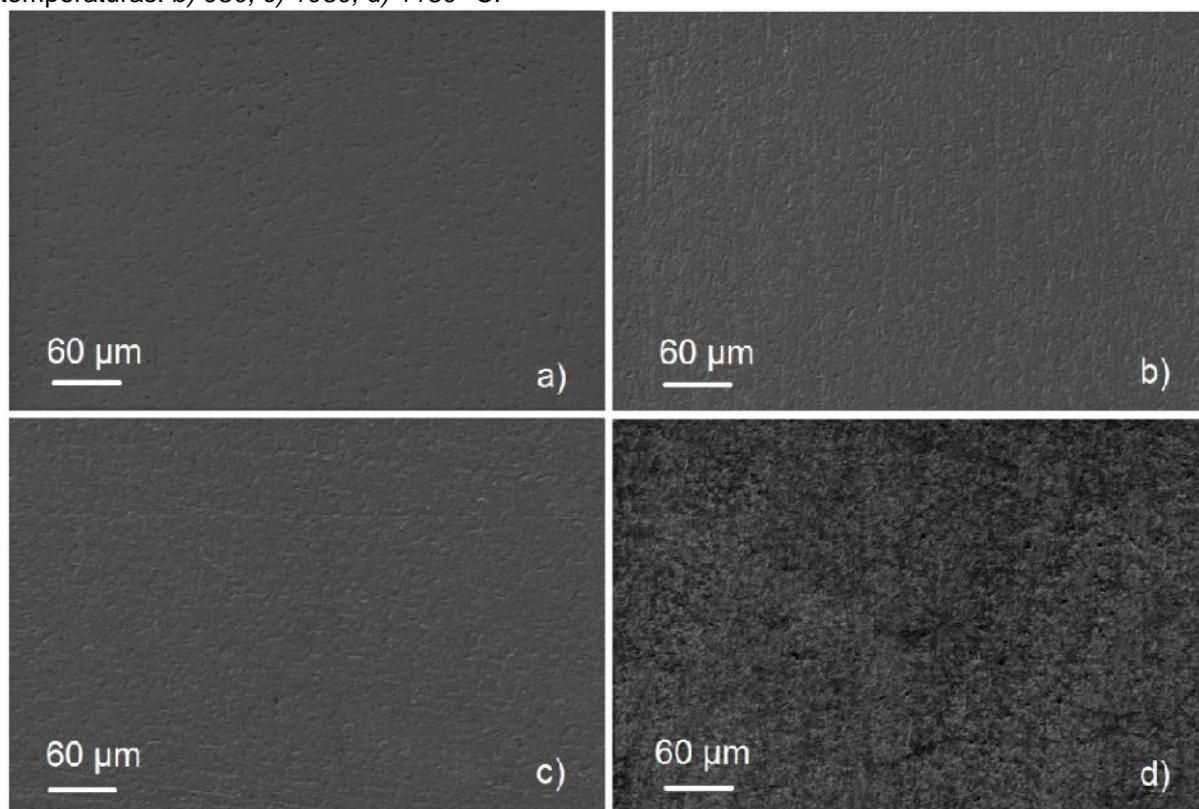
Esta técnica de caracterização foi utilizada para verificar a morfologia da superfície nitretada das amostras da série VTA, medir a espessura da camada nitretada obtida nos tratamentos de NPP e fazer análise química por EDS.

i) Morfologia da superfície nitretada

Pode-se observar na Figura 30 o aspecto das superfícies das amostras de nióbio estudadas na série VTA. Na Figura 30(a) a superfície não nitretada é aquela que foi usada como referência para observar as diferenças da morfologia superficial. Nas Figuras 30(b), (c) e (d), pode-se notar, com o aumento da temperatura de nitretação de 980, 1080, 1180 °C, respectivamente, um aspecto mais rugoso da superfície, principalmente na condição de estudo com a maior temperatura de 1180 °C.

Para as temperaturas utilizadas no tratamento de 980, 1080 e 1180 °C, o tempo de pulso ligado (t_{ON}) usado foi de, 115, 166 e 220 μs , respectivamente. Observa-se que com o aumento da temperatura de nitretação ocorre um aumento do t_{ON} , acentuando o mecanismo de "sputtering" e modificando a morfologia superficial da amostra. Na continuidade deste o trabalho estuda-se de forma mais detalhada a topografia superficial e a dureza das amostras nitretadas.

FIGURA 30 - Aspectos da superfície das amostras: a) não nitretada; e nitretadas com as seguintes temperaturas: b) 980; c) 1080; d) 1180 °C.



ii) Espessura da camada nitretada

Nos resultados mostrados na Figura 31 (a), (b) e (c), a imagem mostra as micrografias da seção transversal de amostras nitretadas para a série VTA, nas temperaturas de 980, 1080 e 1180 °C, respectivamente, onde foi realizada a medição das espessuras das camadas de nitretos, para cada temperatura de tratamento.

Na tabela 10 são apresentados os valores obtidos de média e desvio padrão para as espessuras das camadas nitretadas. Observa-se que para maiores temperaturas de tratamento o valor da espessura aumenta, conforme o esperado em processos de tratamentos superficiais, onde ocorre difusão. Como a camada de nitretos apresenta aspecto uniforme, ela funciona como um reforço na superfície da amostra. Assim, quanto maior a espessura, considerando-se que a área de cavitação é constante, espera-se um aumento da resistência à cavitação.

FIGURA 31 - Espessura da camada nitretada, com as seguintes temperaturas: a) 980; b) 1080; e c) 1180 °C.

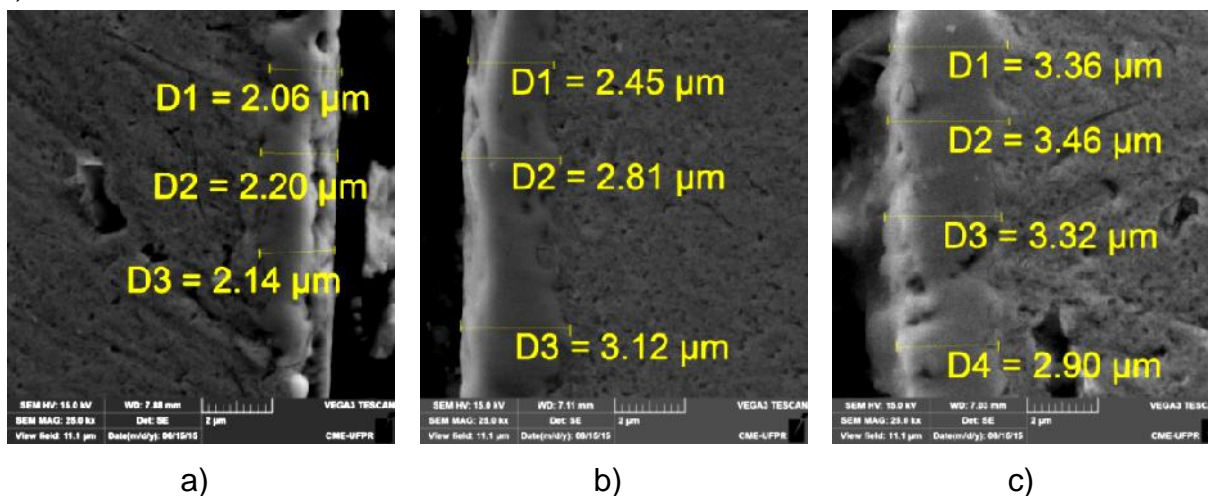


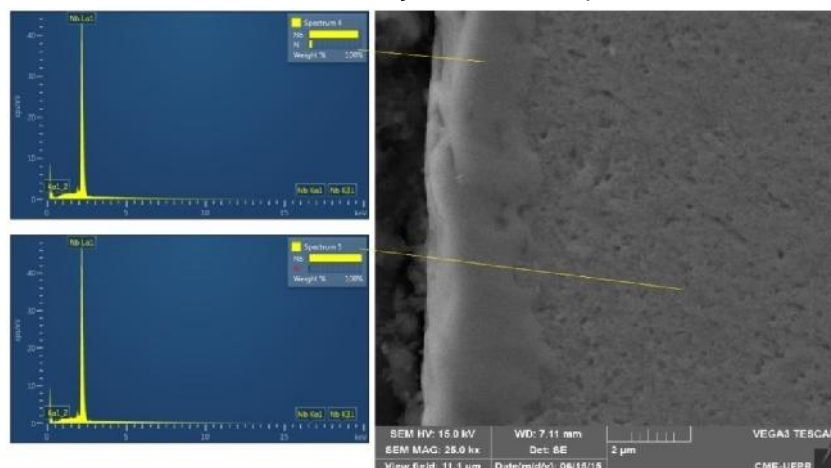
TABELA 10 - Valores de média e desvio padrão obtidos para espessura da camada nitretada.

Condição	Espessura da camada (μm)
980 °C	2,15 (0,10)
1080 °C	2,70 (0,15)
1180 °C	3,30 (0,13)

iii) Análise química por EDS

A Figura 32 mostra imagem da seção transversal com presença da camada nitretada. A análise por sonda de energia dispersiva (EDS) foi realizada em duas posições. Uma na posição do substrato (“spectrum 5”), onde a leitura foi 100% de nióbio, e outra na camada nitretada (“spectrum 4”), onde temos a presença de nióbio (93,4%) e nitrogênio (6,6%). Deve-se considerar a presença ou não de nitrogênio, pois o nitrogênio é um elemento leve e a porcentagem indicada na análise por EDS não tem muita precisão.

FIGURA 32 - Análise de EDS realizada na seção transversal para amostra nitretada a 1180 °C.



iv) Considerações sobre a cinética da camada NPP para série VTA

A temperatura tem uma influência significativa sobre as taxas de difusão. Considerando-se que a nitretação é um processo controlado por difusão, o efeito da temperatura sobre a cinética do processo (maiores detalhes no apêndice B) pode ser descrito pela equação (2):

$$\ln(d) = A - \left(\frac{Q_d}{2R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 2})$$

onde,

d é a espessura da camada,

A é uma constante,

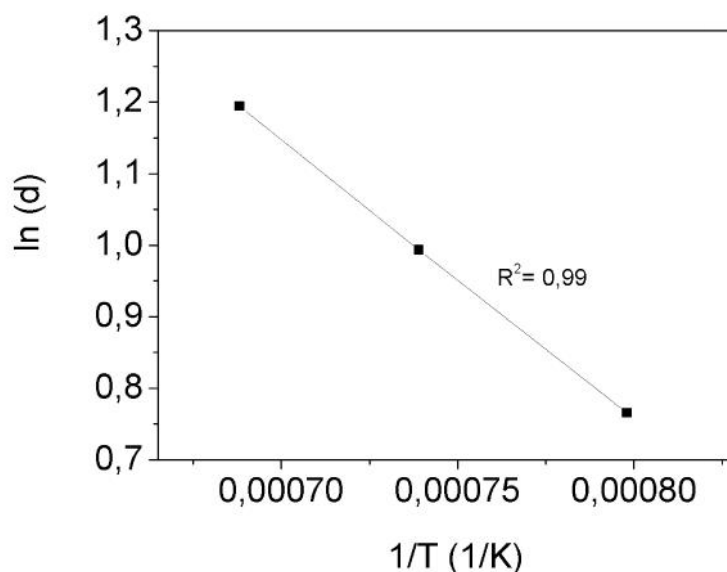
Q_d é a energia de ativação para a difusão (Jmol^{-1}),

R é a constante dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e

T é a temperatura absoluta (K) [72, 73, 74] .

O gráfico representando a variação do logaritmo da espessura da camada nitretada em função do inverso da temperatura absoluta é apresentado na Figura 33. A energia de ativação foi determinada pela regressão linear dos dados de $\ln(d) = f(1/T)$, e a energia de ativação para a difusão do nitrogênio em nióbio (Q_d) foi obtida através do coeficiente angular da reta.

FIGURA 33 - Variação do logaritmo da espessura da camada de compostos em função do inverso da temperatura absoluta, para a série VTA. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 90%N₂ + 10%H₂, tempo de 90 minutos, pressão de 15 Torr e Vpico de 700 V.



4.2.3.2 Caracterização da rugosidade superficial

Para avaliar as mudanças na morfologia na superfície ocorridas com as diferentes temperaturas usadas no processamento por plasma, se usou os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sq e Sz.

A Figura 34 representa os valores dos parâmetros de Sq e Sz em relação a temperatura de tratamento para o nióbio nitretado e não nitretado. Verifica-se que durante a nitretação por plasma temos um aumento destes parâmetros, para maiores temperatura de processamento por plasma.

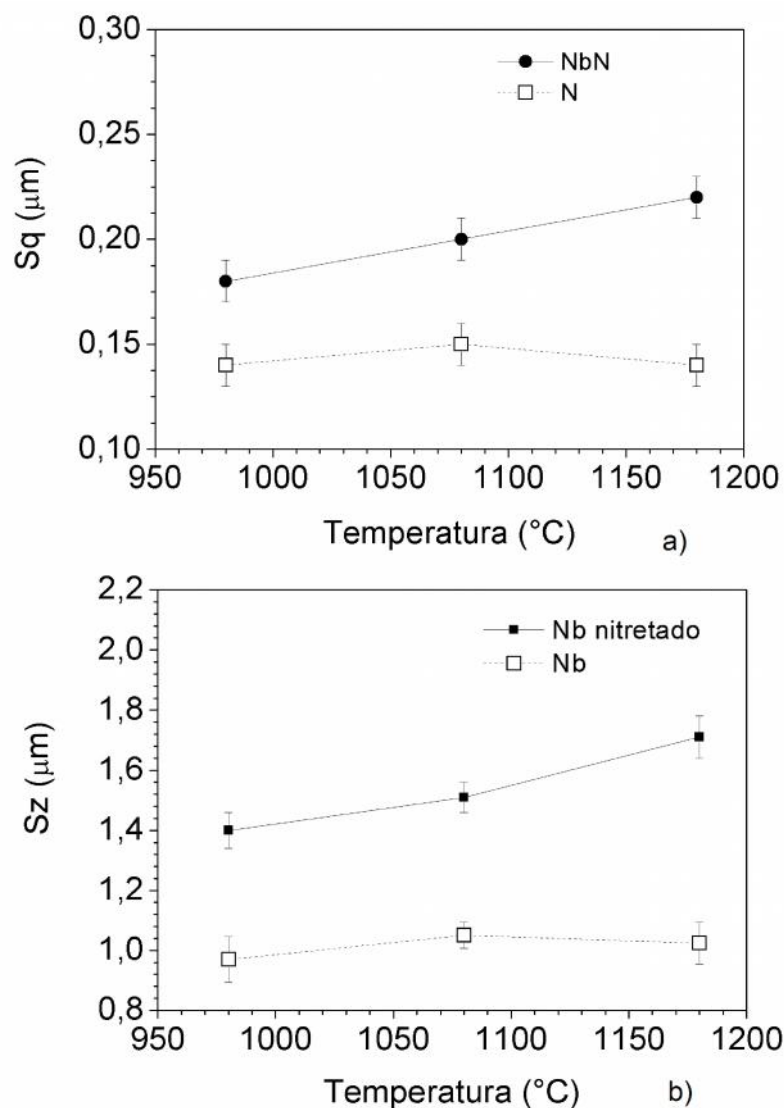
Os parâmetros de rugosidade estão variando em função a temperatura de nitretação por plasma. Para comparar o aumento relativo da rugosidade superficial, pode-se expressar a variação da rugosidade das superfícies nitretadas em relação a rugosidade superficial do nióbio não nitretado.

Para os valores do parâmetro de rugosidade Sq observa-se um aumento da ordem de aproximadamente 1,28 (980 °C), 1,33 (1080 °C) e 1,57 (1180 °C) vezes superiores ao verificado para as amostras de nióbio não nitretado. O parâmetro de rugosidade Sz mostra um aumento da ordem de aproximadamente 1,34 (980 °C), 1,44 (1080 °C) e 1,67 (1180 °C) em relação as amostras de nióbio não nitretado.

Os resultados completos da medição da rugosidade superficial, realizados

através da técnica de perfilometria 3D, para série VTA, estão descritos na Tabela C2, no Apêndice C.

FIGURA 34 - Gráficos dos parâmetros de rugosidade para a série VTA: a) Sq; e b) Sz.

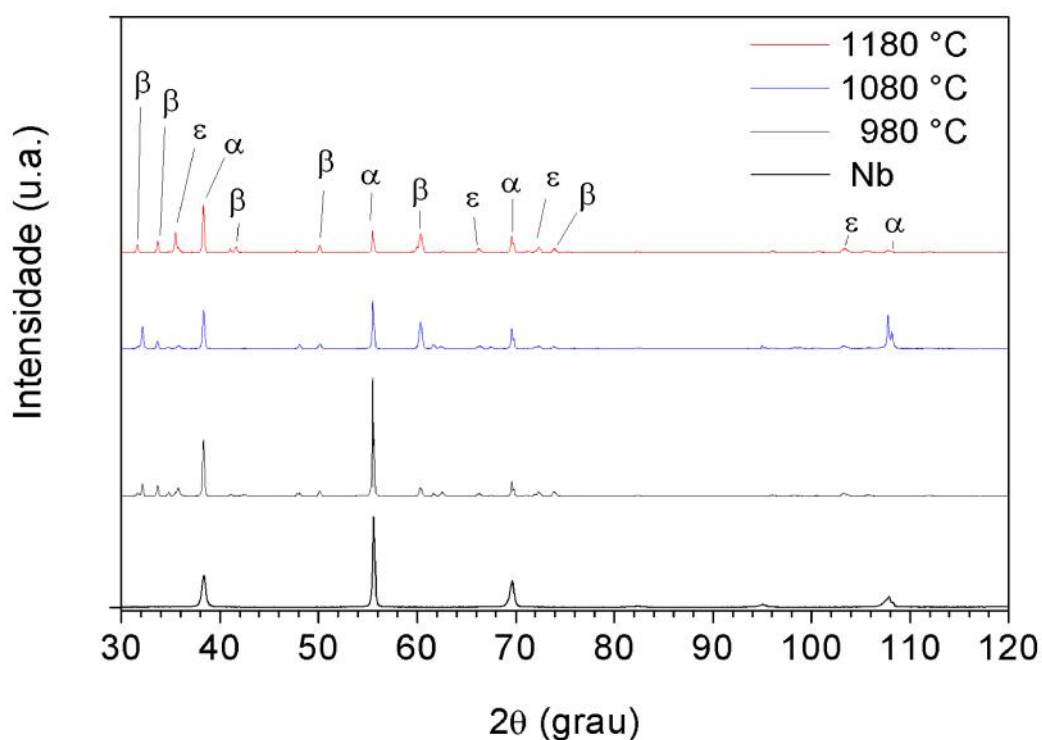


4.2.3.3 Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)

As amostras de nióbio não nitretadas e nitretadas por plasma, da série VTA, foi avaliada por meio de DRX, para 2θ variando de 30° a 120° . Os arquivos de difração utilizados para indexar os picos são os seguintes: Nb- : JCPDS 02 1108; -NbN: JCPDS 25 1361; -Nb₂N: JCPDS 39-1398.

São apresentados na Figura 35 os difratogramas obtidos para a série VTA. As amostras nitretadas nas temperaturas de 980, 1080 e 1180 °C mostram um número significativo de picos Nb_2N e NbN , os quais surgiram da difusão do nitrogênio em direção ao interior do substrato, devido a alta afinidade entre o nióbio e o nitrogênio.

FIGURA 35 - Difração por raios-X para série VTA: a) 980 °C; b) 1080 °C; c) 1180 °C; d) Espectro comparativo do ensaio de difração por raios-X em relação ao nióbio não nitretado.



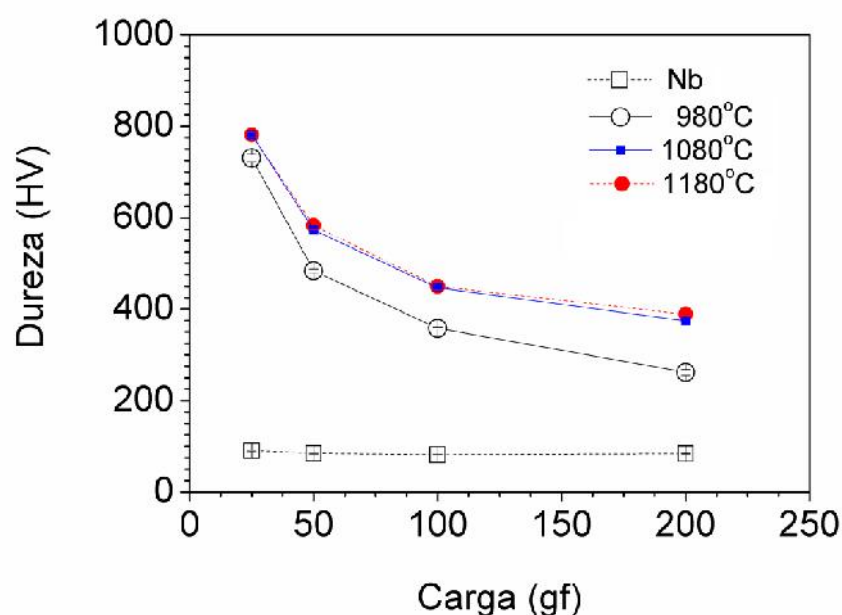
A camada obtida apresenta aspecto uniforme, como foi confirmado por imagens de MEV. As fases de nitreto obtidas no tratamento, tem elevada dureza e elevado módulo de elasticidade.

Os difratogramas mostram a eficácia das elevadas temperaturas usadas neste trabalho, durante o processo de nitretação do nióbio. Com a elevação da temperatura, existe uma tendência de um aumento relativo dos picos em relação aos picos do nióbio não nitretado [32]. Para as temperaturas estudadas neste trabalho, os picos encontrados apresentam coerência com as referências [32] e [34].

4.2.3.4 Caracterização por microdureza

Esta caracterização foi realizada com cargas de 25, 50, 100 e 200 gf. O aumento da dureza verificado em relação a condição do nióbio puro evidencia a existência de uma camada nitretada com elevada dureza. Os resultados representados na Figura 36, indicam que para o aumento da carga a dureza diminui, mostrando a maior influência das propriedades do substrato nas medidas de dureza. Pode-se notar que, com menor carga, temos uma aumento da dureza, uma penetração menor do indentador e temos uma influência menor do substrato.

FIGURA 36 - Microdureza em função da carga de ensaio para série VTA, estudo da variação de temperatura de nitretação.



A Tabela 11 apresenta os resultados da microdureza. Pode-se confirmar a ocorrência de uma camada nitretada, através das medidas de microdureza, mostrando aumento da dureza na ordem de aproximadamente 8 vezes para a carga de 25 gf.

TABELA 11 - Resultados de microdureza com as cargas de 25, 50, 100 e 200 (gf), para a série VTA.

Carga (gf)	Condição			
	Nióbio Puro	Nitretada a 980 °C	Nitretada a 1080 °C	Nitretada a 1180 °C
25	90,7 (1,69)	726,8 (5,80)	777,6 (5,20)	787,2 (5,40)
50	84,6 (0,96)	484,0 (4,25)	569,4 (2,95)	587,2 (5,45)
100	81,9 (0,55)	358,0 (2,25)	441,2 (3,55)	454,0 (5,70)
200	84,1 (0,71)	261,8 (7,80)	374,2 (3,05)	389,2 (4,95)

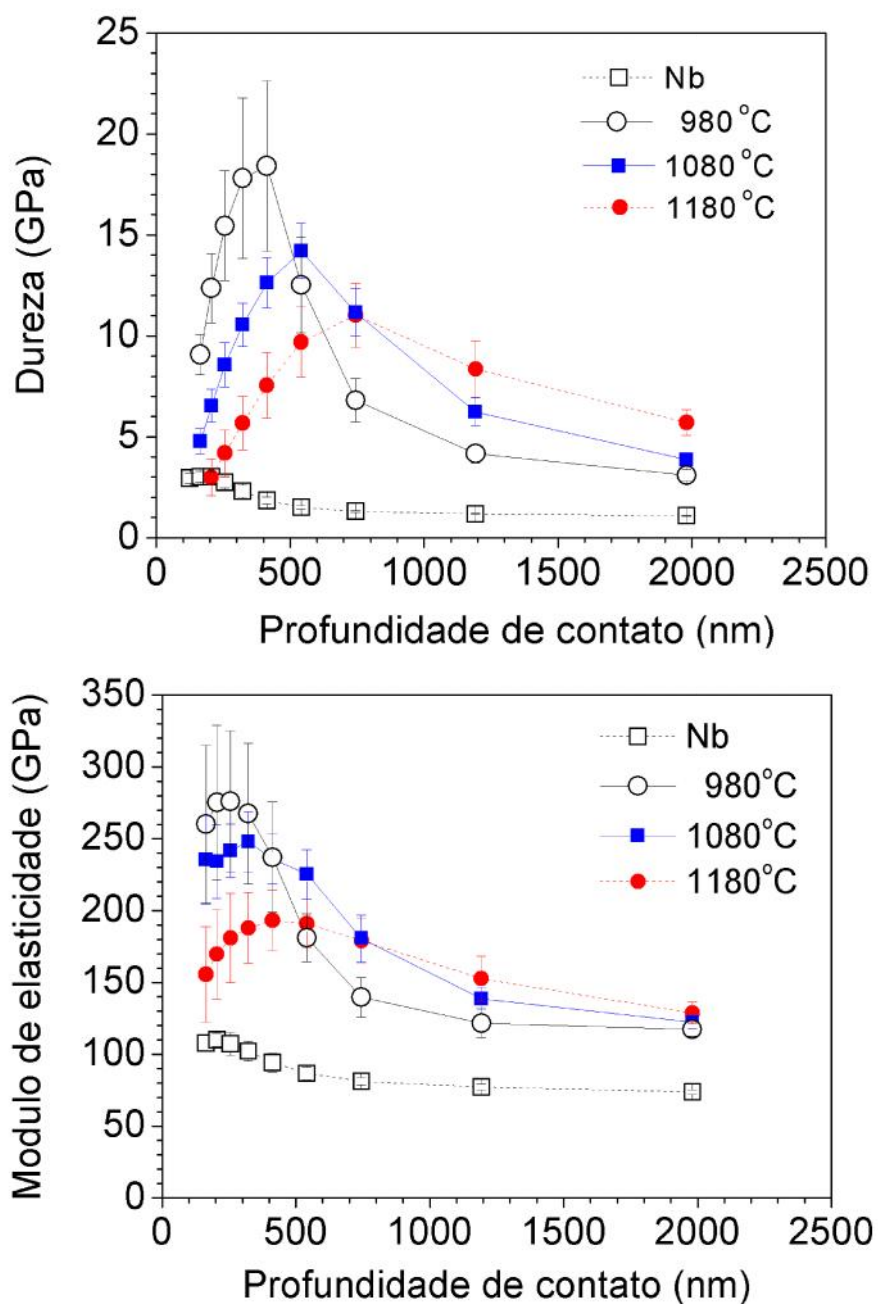
4.2.3.5 Caracterização por nanoindentação

A técnica de nanoindentação foi utilizada para medir a dureza e o módulo de elasticidade das amostras. As medições foram realizadas sobre a camada nitretada das amostras. Esta técnica de medição de dureza sofre influência da rugosidade superficial e, por ser uma camada muito fina, estas medições sofrem influência das propriedades do substrato.

i) Valores medidos de dureza e módulo de elasticidade

A Figura 37 mostra os gráficos de nanoindentação para cada temperatura de tratamento, mostrando o perfil de dureza em relação a profundidade de contato. Quanto maior a profundidade, o valor de dureza tende a se aproximar dos valores encontrados para o nióbio puro. Além disso, a caracterização por nanoindentação, para amostras de nióbio nitretadas por plasma a 980 °C, indicou dureza na ordem de 18 (4) GPa, para profundidade aproximada de 400 nm, e o módulo de elasticidade na ordem de 275 (50) GPa, a uma profundidade de penetração foi de aproximadamente 200 nm a partir da superfície.

FIGURA 37 - Medidas do módulo de elasticidade e nanodureza para série VTA, estudo da temperatura de nitretação



A amostra nitretada a 1080 °C, numa profundidade aproximadamente de 550 nm, exibiu um pico com dureza máxima de 14 (2) GPa e para a amostra nitretada na temperatura de 1180 °C, a dureza máxima foi de 11 (2) GPa, numa profundidade aproximada de 750 nm.

Os valores medidos indicam uma tendência de queda para os valores de dureza com o aumento da temperatura de nitretação. Isso se deve ao fato de que a rugosidade aumentou com a temperatura mais elevada de tratamento, prejudicando a precisão da técnica, uma vez que a nanoindentação é indicada para superfícies com baixa rugosidade.

Para os valores de dureza máxima encontrados nas amostras da série VTA, a razão encontrada entre o pico de dureza e a espessura da camada ficaram entre 18 e 23%.

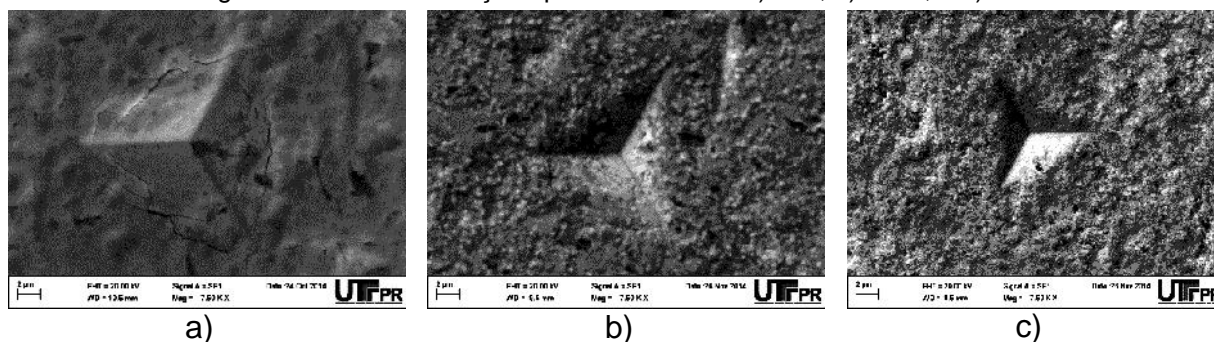
Isto está coerente com a regra empírica, e serve para estimar a espessura da camada nitretada. Segundo esta regra, as profundidades de penetração do indentador, estão geralmente na faixa entre 10 e 25% da espessura total da camada [64,65,66,67,69,70].

ii) Aspecto superficial das indentações

A Figura 38 (a), (b) e (c) mostra as imagens das indentações para série VTA, para as amostras tratadas a 980, 1080 e 1180 °C, respectivamente, na qual é possível ver que o tamanho das indentações diminui com o aumento da temperatura da NPP. Na Figura 38(a), para a temperatura de 980 °C, é possível ver trincas radiais em torno da indentação. As indentações realizadas nas superfícies tratadas a 1080 e 1180 °C, Figura 38(b) e (c), apresentam trincas radiais, mas com menor intensidade que a amostra nitretada à temperatura de 980 °C. O tamanho das indentações e a quantidade de trincas vão diminuindo a medida que as espessuras das camadas nitretadas aumentam.

A morfologia das trincas e os limites de carga são dependentes da forma do penetrador. Se as trincas forem em grande número, a penetração não é mais dependente somente das deformações elastoplásticas, mas também da resistência do material em relação à formação de trincas.

FIGURA 38 - Imagens das nanoindentações para série VTA: a) 980; b) 1080; e c) 1180 °C.



4.2.3.6 Caracterização por teste de resistência ao risco

Pode-se determinar na superfície ensaiada, no ensaio de nanoriscamento, a profundidade de penetração durante a carga máxima, o perfil residual e o retorno elástico.

Os resultados do teste de resistência ao risco, para as amostras da série VTA, são apresentados na Tabela 12. Para carga máxima de 400 mN, são mostrados os valores da profundidade máxima de penetração, o perfil residual e o retorno elástico.

TABELA 12 - Valores obtidos no teste de resistência ao risco, para a série VTA.

Condição	Profundidade total (nm)	Perfil residual (nm)	Retorno elástico (nm)
Nitretada a 980 °C	2420	1180	1240
Nitretada a 1080 °C	2040	960	1080
Nitretada a 1180 °C	1750	950	800

A amostra nitretada com a maior temperatura (1180 °C) apresenta a menor profundidade de penetração durante o teste de resistência ao risco, ou seja, 1750 nm. Apresenta também os menores valores para o perfil residual e para o retorno elástico, 950 e 800 nm, respectivamente. Já a amostra nitretada com a menor temperatura, igual a 980 °C, apresenta os maiores valores para este teste, sendo que a profundidade de penetração durante o teste foi de 2420 nm, e os valores encontrados para o perfil residual e o retorno elástico são de 1180 e 1240 nm, respectivamente. A amostra com a temperatura de 1080 °C apresenta valores intermediários para os resultados deste teste.

A amostra com maior espessura de camada 3,3 μm foi a que apresentou o melhor resultado no teste de resistência ao risco para série VTA, nitretada na temperatura de 1180 °C. Este aumento na resistência ao risco está relacionado com a espessura da camada obtida no tratamento de NPP, pois esta camada é formada de nitretos que apresentam elevada dureza e módulo de elasticidade. Assim, quanto maior a espessura da camada nitretada, menor a influência das propriedades do substrato nos resultados do teste.

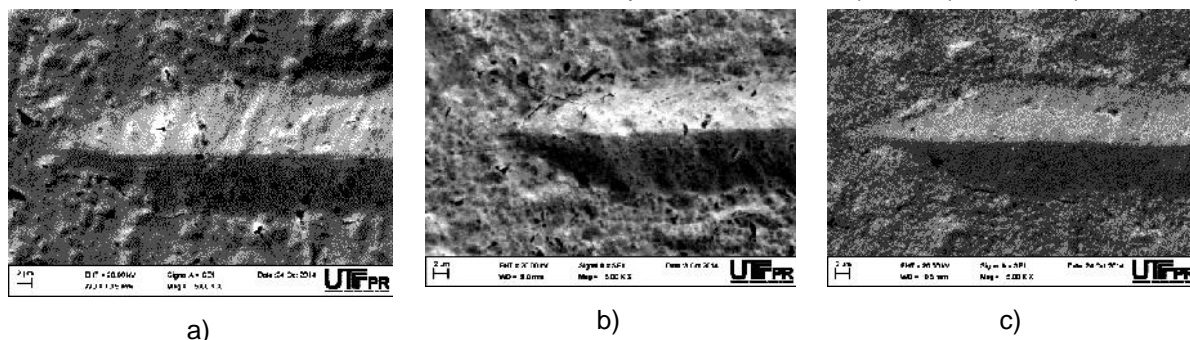
i) Aspecto superficial do teste de resistência ao risco

Nas Figuras 39(a), (b) e (c) e 40(a), (b) e (c), para as amostras nitretadas a 980, 1080 e 1180 °C, respectivamente, é mostrado o teste de resistência ao risco para a série VTA, onde verifica-se que com a maior temperatura de nitretação o tamanho do risco diminui e é possível ver pequenas trincas no final do teste, onde a carga atinge o valor máximo de 400 mN.

FIGURA 39 - Teste de resistência ao risco para a série VTA, a) 980 , b) 1080, e c) 1180 °C.



FIGURA 40 - Trincas no teste de resistência ao risco para a série VTA, a) 980, b) 1080, e c) 1180 °C.



Estas imagens mostram coerência com os resultados obtidos para série VTA, com evidências do aumento da resistência ao risco e da espessura de camada obtida. Isto decorre, principalmente, pelo aumento da dureza e do módulo de

elasticidade, em função da camada de nitretos formados na superfície da amostra, durante a nitretação por plasma.

4.2.3.7 Ensaio de cavitação nas amostras de nióbio

Este item apresenta os resultados do ensaio de cavitação para série VTA.

i) Determinação da perda de massa acumulativa

O resultado de um teste de erosão normalmente é expresso pela curva de perda de massa acumulada em função do tempo de cavitação. A Tabela 13 apresenta a perda de massa acumulada (PMA) como uma função do tempo de ensaio para amostras de nióbio não nitretado e nitretadas, estudadas no presente trabalho.

Os resultados indicam PMA de 43,9 mg para o nióbio não nitretado, num tempo de cavitação 180 min. (3 h) e para amostras nitretadas por plasma da série VTA. A perda de massa acumulada tem valor de 61,5, 22,7 e 9,1 mg, respectivamente para as temperaturas de 980, 1080 e 1180 °C. Considerando o tempo de cavitação total de 960 min. (16 h).

TABELA 13 - Perda de massa acumulada para a série VTA, estudo da variação de temperatura, comparação das amostras nitretadas usando como referência a amostra não nitretada.

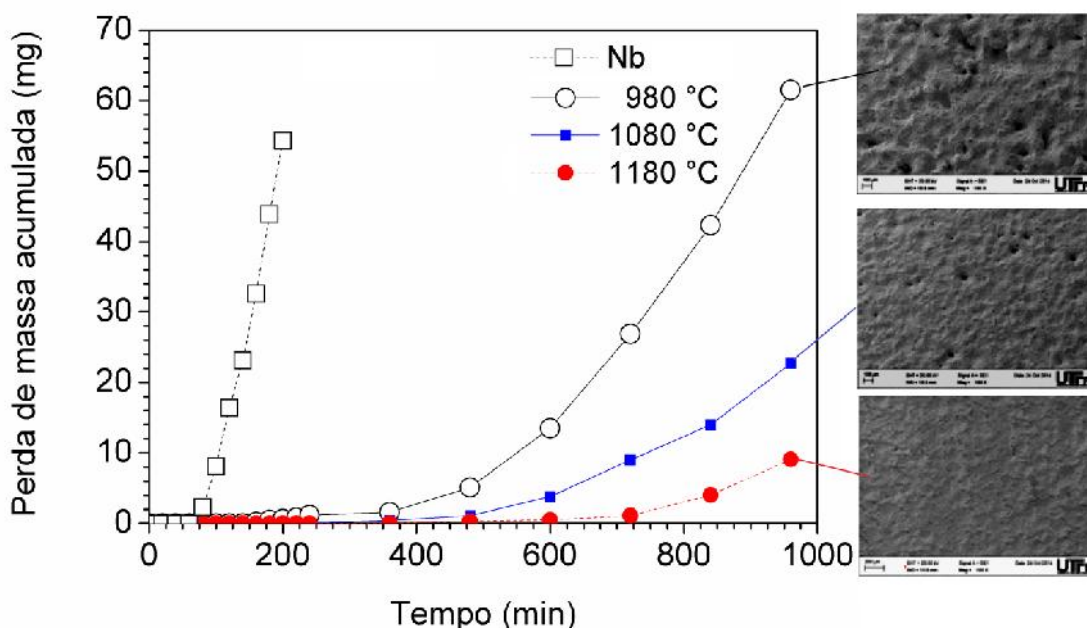
Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
PMA (mg)	Nitretado a 980 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0,5
	Nitretado a 1080 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nitretado a 1180 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)								
		200	220	240	360	480	600	720	840	960
PMA (mg)	Nitretado a 980 °C	0,6	0,8	1,2	1,6	5,1	13,5	26,9	42,3	61,5
	Nitretado a 1080 °C	0	0	0	0,6	1,1	3,8	9	14	22,7
	Nitretado a 1180 °C	0	0	0	0	0,3	0,5	1,1	4	9,1

A Figura 41 está representada a perda de massa acumulada (PMA) como uma função do tempo de cavitação para as amostras não nitretada e nitretadas. As superfícies de nióbio nitretadas apresentam maior resistência a cavitação do que a

superfície de nióbio não nitretado. Na Figura 41 são apresentadas também amostras da série VTA, submetidas ao ensaio de cavitação vibratória durante 960 min., nas condições de tratamento: a) 980; b) 1080 e c) 1180 °C. As imagens de MEV confirmam o resultado apresentado, sendo que a superfície da amostra nitretada à 1180 °C apresenta menor desgaste e a superfície da amostra nitretada à 980°C, apresenta maior desgaste.

FIGURA 41 - Curva de perda de massa acumulada pelo tempo de ensaio, para a amostra de nióbio não nitretado e as amostras nitretadas



Para o nióbio nitretado, a formação de fases de nitreto de nióbio (ϵ -NbN e δ -Nb₂N) conduziu necessariamente a um forte reforço da superfície obtida. Conforme resultados, verificados e discutidos para o teste de nanodureza realizada na superfície do nióbio nitretado da série VTA, confirmam que o nitreto de nióbio tem dureza elevada (18 GPa) e espessuras variando entre 2,15 a 3,3 μ m.

A Tabela 14 apresenta a taxa de erosão média (TEM) como uma função do tempo de ensaio para as amostras nitretadas da série VTA.

O resultado para a taxa de erosão média para amostra não nitretada foi de 14,6 mg/h, num tempo de teste de 180 min., e para amostras nitretadas por plasma, a taxa de erosão média encontrada tem valor de 3,85, 1,42 e 0,57 mg/h, respectivamente, para as temperaturas de nitretação de 980, 1080 e 1180 °C, e

para um tempo de cavitação de 960 min. (16 h). Isso demonstra um aumento da resistência a cavitação para as amostras da série VTA.

Para complementar a análise, na Tabela 15 são mostrados os resultados para o período de incubação e para a taxa de erosão máxima.

TABELA 14 - Taxa média de erosão para a série VTA, estudo da variação de temperatura.

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
TME (mg/h)	Nitretado a 980 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0,08	0,17
	Nitretado a 1080 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nitretado a 1180 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		200	220	240	360	480	600	720	840	960	
TME (mg/h)	Nitretado a 980 °C	0,18	0,22	0,3	0,27	0,64	1,35	2,25	3	3,85	
	Nitretado a 1080 °C	0	0	0	0,1	0,14	0,38	0,75	1	1,42	
	Nitretado a 1180 °C	0	0	0	0	0,038	0,05	0,092	0,29	0,57	

TABELA 15 - Período de incubação e taxa de erosão máxima para as amostras nitretadas, da série VTA.

Condição	Período de incubação nominal (min)	Taxa de erosão máxima (mg/h)
Nitretado a 980 °C	325	8,64
Nitretado a 1080 °C	482	3,42
Nitretado a 1180 °C	720	1,96

A taxa máxima de erosão apresentou um resultado de 28,8 mg/h para o nióbio não nitretado, e para as condições de estudo da série VTA a taxa de erosão máxima encontrada foi de 8,64, 3,42 e 1,96 mg/h, respectivamente, para as condições de estudo nas temperaturas de 980, 1080 e 1180 °C, e resultados para o período de incubação foram de 325, 482 e 720 min., respectivamente para as condições de estudo nas temperaturas de 980, 1080 e 1180 °C. O aumento relativo do período de incubação em relação ao nióbio não nitretado foi de aproximadamente 4,6, 6,9 e 10,3, respectivamente para as condições de estudo nas temperaturas de 980, 1080 e 1180 °C.

O resultado da amostra nitretada a 1180 °C apresentou a melhor resistência a erosão por cavitação de todas as condições estudadas neste trabalho. Este

resultado é atribuído às características mecânicas e metalúrgicas da camada nitretada, formada a partir do tratamento de nitretação por plasma.

4.2.4 ESTUDO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA (VMG)

Para esta série, os tratamentos de nitretação por plasma foram realizados com os seguintes parâmetros: temperatura de 1080 °C, pressão de 9 Torr, durante 2 horas, tensão de pico de 700 V, taxa de fluxo de 300 sccm. Nesta série foi adicionado argônio a composição de mistura gasosa e foram utilizadas as seguintes condições de estudo, com misturas gasosas contendo:

- 70%N₂ + 10%H₂ + 20%Ar;
- 50%N₂ + 30%H₂ + 20% Ar;
- 30%N₂ + 50%H₂ + 20% Ar.

4.2.4.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

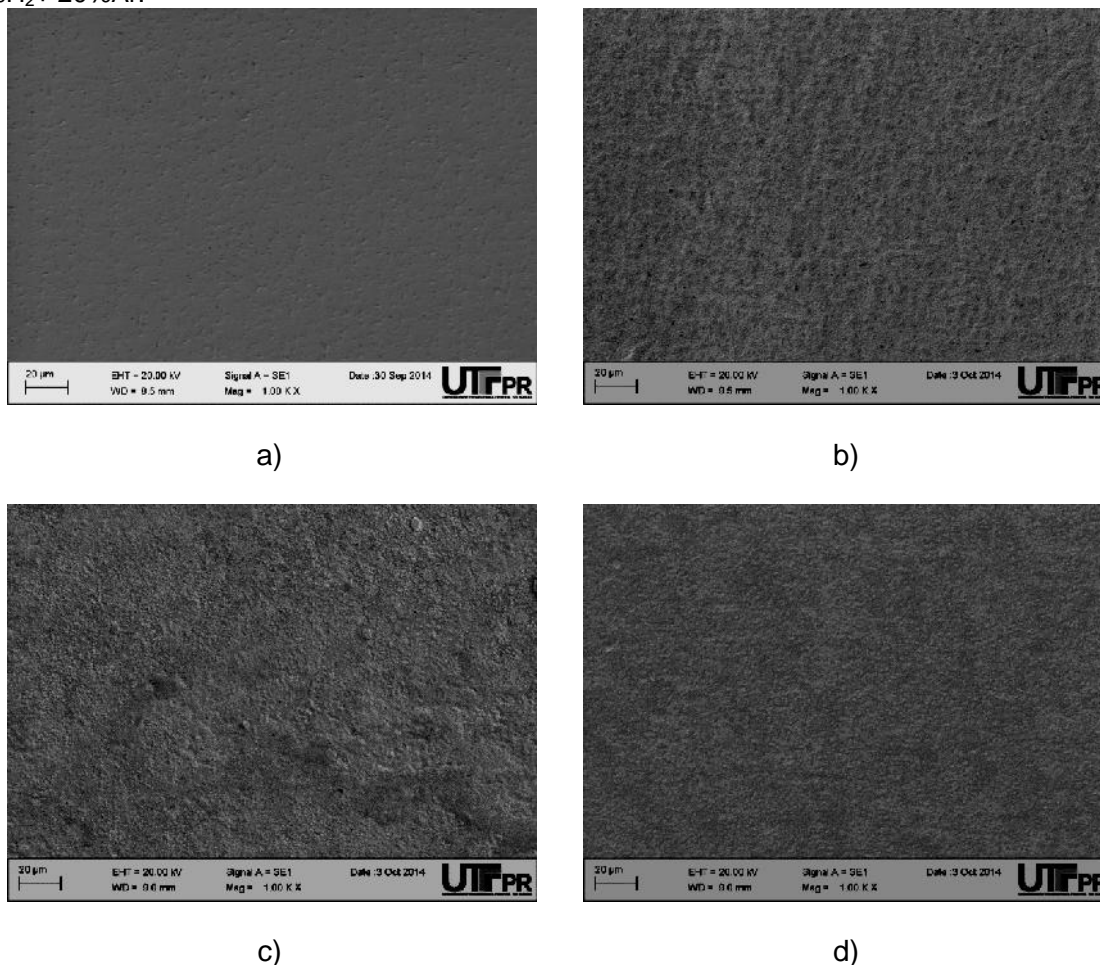
i) Morfologia da superfície nitretada

A morfologia da superfície das amostras de nióbio não nitretadas e nitretadas para as misturas gasosas de 30, 50 e 70%N₂, respectivamente, estudadas na série VMG é mostrada na Figura 42(a), (b), (c) e (d). Observa-se uma diferença entre as amostras nitretada e o nióbio puro.

Com relação às superfícies nitretadas, observa-se um aspecto mais rugoso que o nióbio não nitretado. Isto acontece em função da intensificação do mecanismo de “sputtering” e “redeposição” dos átomos metálicos nas superfícies das amostras nitretadas. O argônio tem maior massa atômica, atingindo a superfície da amostra com maior energia cinética.

O efeito da variação da composição da mistura gasosa na topografia superficial, na formação das fases de nitretos e na dureza superficial das amostras, serão mostradas com mais detalhes na sequência do trabalho.

FIGURA 42 - Aspectos da superfície das amostras da série VMG, com as misturas gasosas utilizadas: a) Nb não nitretado b) 30%N₂ + 50%H₂+ 20%Ar, c) 50%N₂ + 30%H₂+ 20%Ar; e d) 70%N₂ + 10%H₂+ 20%Ar.



ii) Espessura da camada nitretada

Na Figura 43 a), (b) e (c) são apresentadas as micrografias da seção transversal de amostras nitretadas para série VMG, nitretadas para as misturas gasosas de 30, 50 e 70%N₂, respectivamente, obtidas pela técnica de MEV, onde foi realizada a medição das camadas de nitretos. Pode-se verificar que a camada obtida apresenta aspecto homogêneo e uniforme.

Para os tratamentos da série VMG, as espessuras médias e desvios padrões obtidos para um total de oito medições por amostra, estão representados na Tabela 16. Na Figura 44 apresenta a espessura da camada nitretada da série VMG, em função da porcentagem de nitrogênio.

As variações encontradas para as espessuras não foram muito significativas, pois os resultados estão próximos e indicam que a variação da mistura gasosa não teve muita influência no aumento da espessura.

FIGURA 43 - Espessura da camada nitretada para série VMG: a) 30 %N₂ +50%H₂ +20%Ar; b) 50%N₂ +30%H₂ +20%Ar; e c) 70%N₂ +10%H₂ +20%Ar.

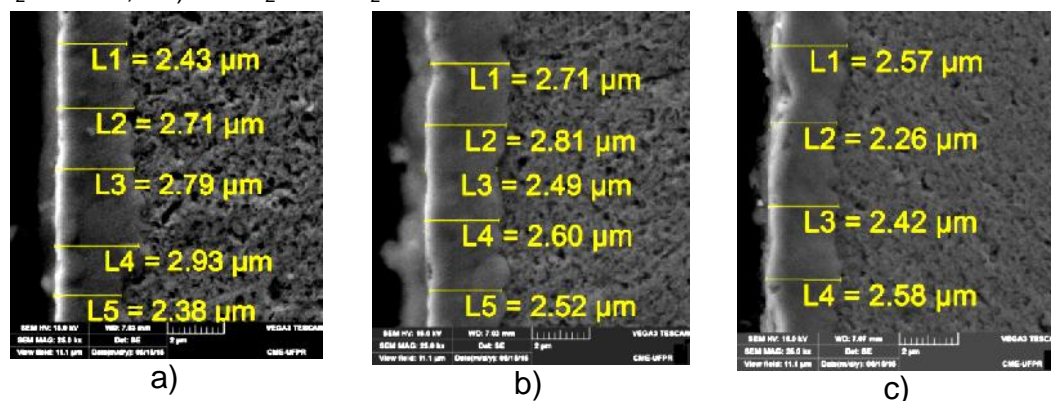
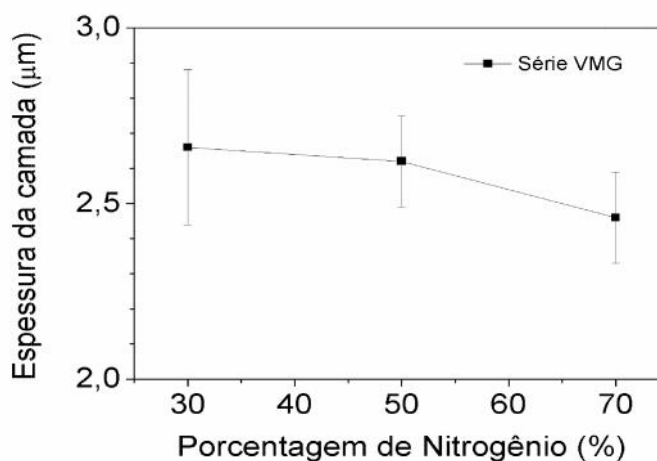


TABELA 16 - Valores médios e desvio padrão determinados para espessura da camada nitretada para o estudo da variação da mistura gasosa.

Condição	Espessura da camada (μm)
30%N ₂ +50%H ₂ +20%Ar	2,66 (0,22)
50%N ₂ +30%H ₂ +20%Ar	2,62 (0,13)
70%N ₂ +10%H ₂ +20%Ar	2,46 (0,13)

FIGURA 44 - Espessura da camada nitretada da série VMG, em função da porcentagem de nitrogênio.



4.2.4.2 Caracterização da rugosidade 3D

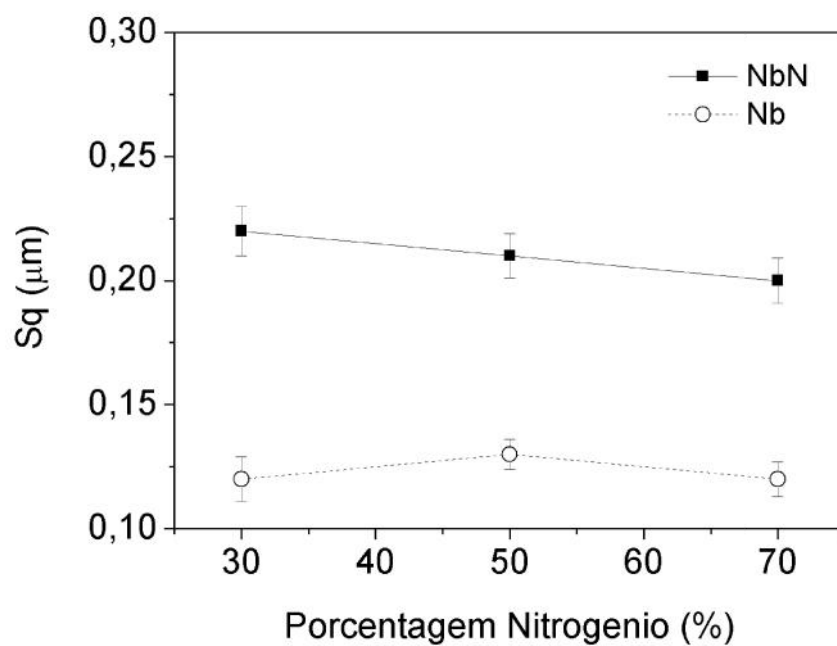
Para avaliar as mudanças na topografia superficial, ocorridas no processamento por plasma, utilizou-se os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sq,e Sz. Os parâmetros de rugosidade Sq e Sz foram representados na Figura 45(a) e (b), respectivamente, variando o parâmetro de rugosidade em função da porcentagem de nitrogênio usada para a mistura gasosa no tratamento de NPP. De modo geral, observa-se um incremento maior dos parâmetros de rugosidade quando tem-se uma menor quantidade de nitrogênio na composição da mistura gasosa. Para os valores do parâmetro de rugosidade, Sq são da ordem de 2,2 (30%N₂), 2,10 (50%N₂) e 2,00 (70%N₂) vezes superiores em relação ao verificado para as amostras de Nb não nitretado. Do mesmo modo, verifica-se um aumento da ordem de 2,25 (30%N₂), 2,17 (50%N₂) e 2,14 (70%N₂) para o parâmetro acabamento superficial Sz. Os resultados completos da medição da rugosidade superficial, obtidos através da técnica de perfilometria 3D, para série VMG, estão apresentados no Apêndice C, Tabela C3.

4.2.4.3 Caracterização por difratometria de raios-X (DRX)

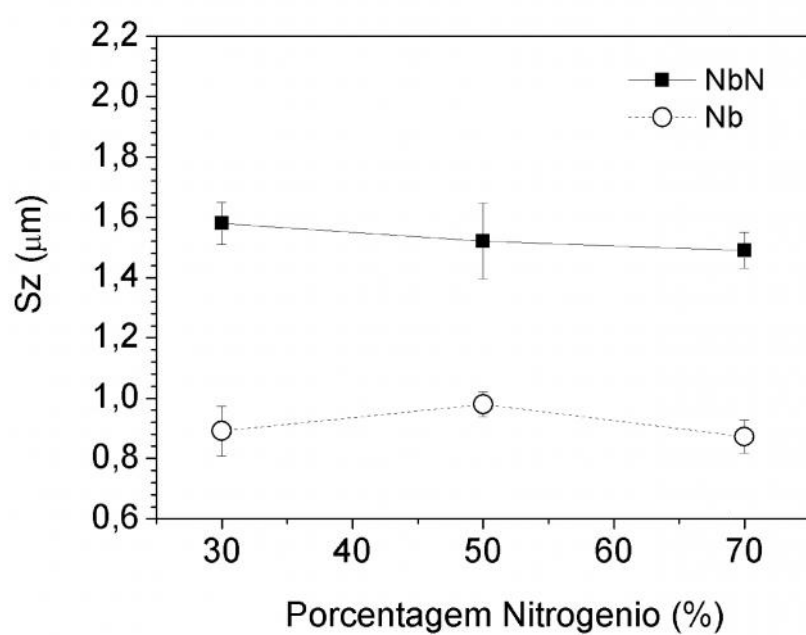
Com objetivo de caracterizar as fases presentes na superfície do nióbio nitretado por plasma, todas as superfícies foram analisadas por difratometria de raios-X. As amostras da série VMG, que estudam a variação da mistura gasosa, foram avaliadas por meio de DRX, para 2θ variando de 30° a 120°. Os arquivos de difração JCPDS, utilizados para indexar os picos de nióbio metálico são: JCPDS 02 1108; para a fase γ -NbN, JCPDS 25 1361 e para fase β -Nb₂N JCPDS 39 1398.

Na Figura 46, são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras da série VMG, com as seguintes condições de estudo: (a) 30%N₂ + 50%H₂ + 20%Ar; (b) 50%N₂ + 30%H₂ + 20%Ar; (c) 70%N₂ + 10%H₂ + 20%Ar; e (d) Espectro comparativo do ensaio de difração por raios-X para série VMG em relação ao nióbio puro.

FIGURA 45 - Parâmetros de rugosidade em função da porcentagem de nitrogênio, usada para mistura gasosa na NPP da série VMG. a) Parâmetro S_q ; b) Parâmetro S_z

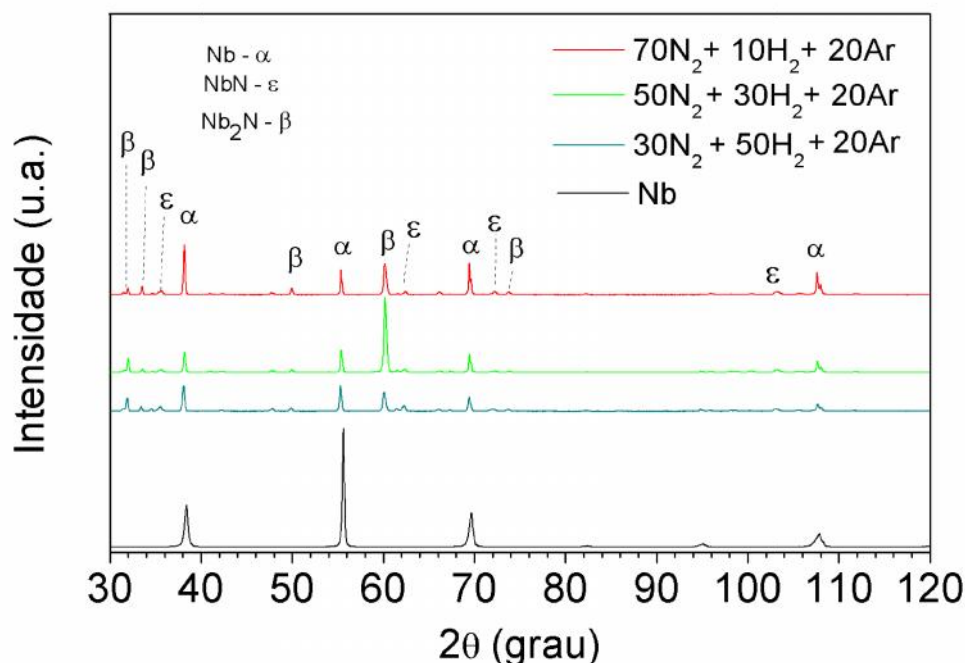


a)



b)

FIGURA 46- Espectro comparativo do ensaio de difração por raios x para série VMG em relação ao nióbio puro. Com as seguintes misturas gasosas: 30%N₂ + 50%H₂+ 20%Ar; 50%N₂ + 30%H₂+ 20%Ar; 70%N₂ + 10%H₂+ 20%Ar.



Os resultados indicam a presença das fases -NbN e -Nb₂N na camada e confirmam a formação de material cerâmico na superfície da amostra nitretada, estando de acordo com os resultados apresentados nas referências [32] e [34].

4.2.4.4 Caracterização por microdureza Vickers

i) Valores medidos

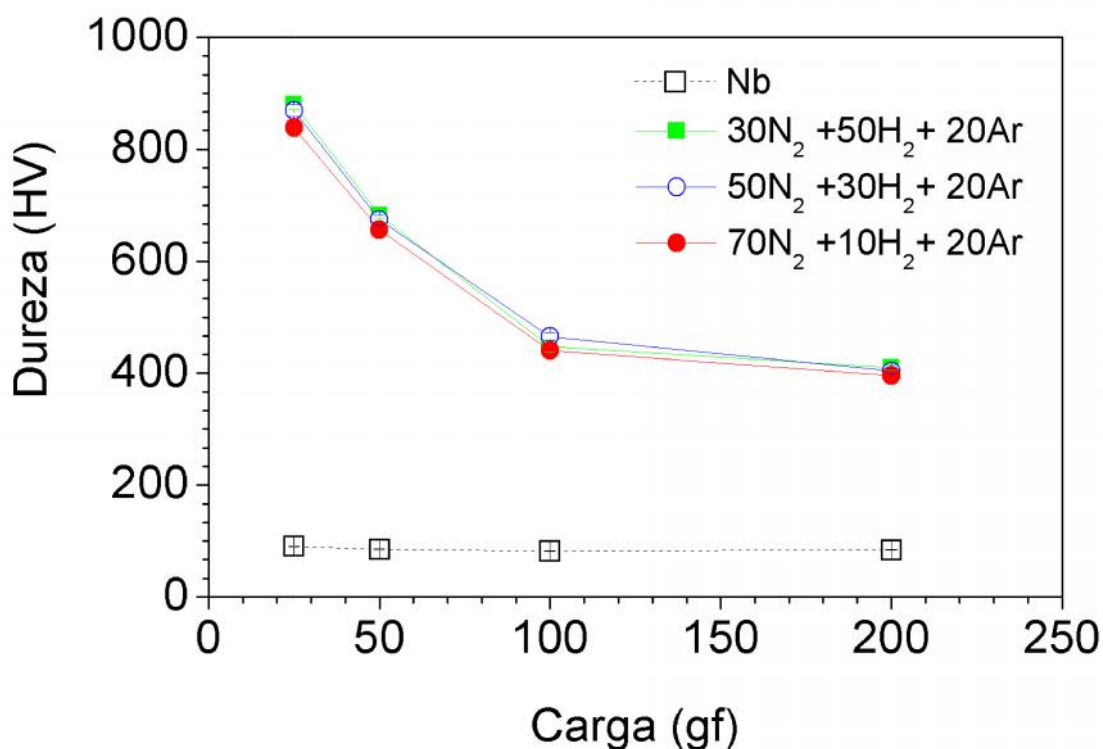
A Tabela 17 apresenta os resultados da média e desvio padrão para os resultados de cinco medições realizadas com cada carga, para microdureza Vickers. As cargas utilizadas foram de 25, 50, 100 e 200 gf. O aumento da dureza nas amostras nitretadas por plasma confirma a existência de uma camada nitretada. Na Figura 47 estão representadas as medidas de dureza em função da carga e a influência das propriedades do substrato, não alterado quimicamente, aparece nas medições de dureza.

Para as cargas maiores, o valor de dureza é menor (carga de 200 gf a dureza da amostra com 30%N₂ é de aproximadamente 400 HV) e para cargas menores, os valores de dureza são maiores (carga de 25 gf a dureza na mesma amostra é de aproximadamente 880 HV).

TABELA 17 - Valores de média e desvio padrão de microdureza, medido com as cargas de 25, 50, 100 e 200 (gf), para a série VMG.

Carga (gf)	Condição		
	30%N ₂ + 50%H ₂ + 20% Ar	50%N ₂ + 30%H ₂ + 20% Ar	70%N ₂ + 10%H ₂ + 20% Ar
25	880,4 (9,45)	869 (7,65)	834 (10,5)
50	682,0 (4,70)	674 (8,20)	656 (3,50)
100	477,8 (10,1)	466 (6,90)	440 (6,10)
200	410,0 (5,05)	404 (3,95)	396 (2,65)

FIGURA 47 - Medidas de microdureza para série VMG, estudo da variação da mistura gasosa.



Isto mostra que as propriedades do substrato influenciam a medição de dureza. Estes resultados representam a dureza do conjunto composto por camada nitretada mais substrato de nióbio e não apenas da camada nitretada. Para

evidenciar o aumento de dureza superficial das amostras também foi utilizada a técnica de nanoindentação.

4.2.4.5 Caracterização por nanoindentação

Esta técnica de caracterização foi utilizada para verificar a morfologia da superfície nitretada das amostras da série VTA, medir a espessura da camada nitretada obtida nos tratamentos de NPP e fazer análise química por EDS.

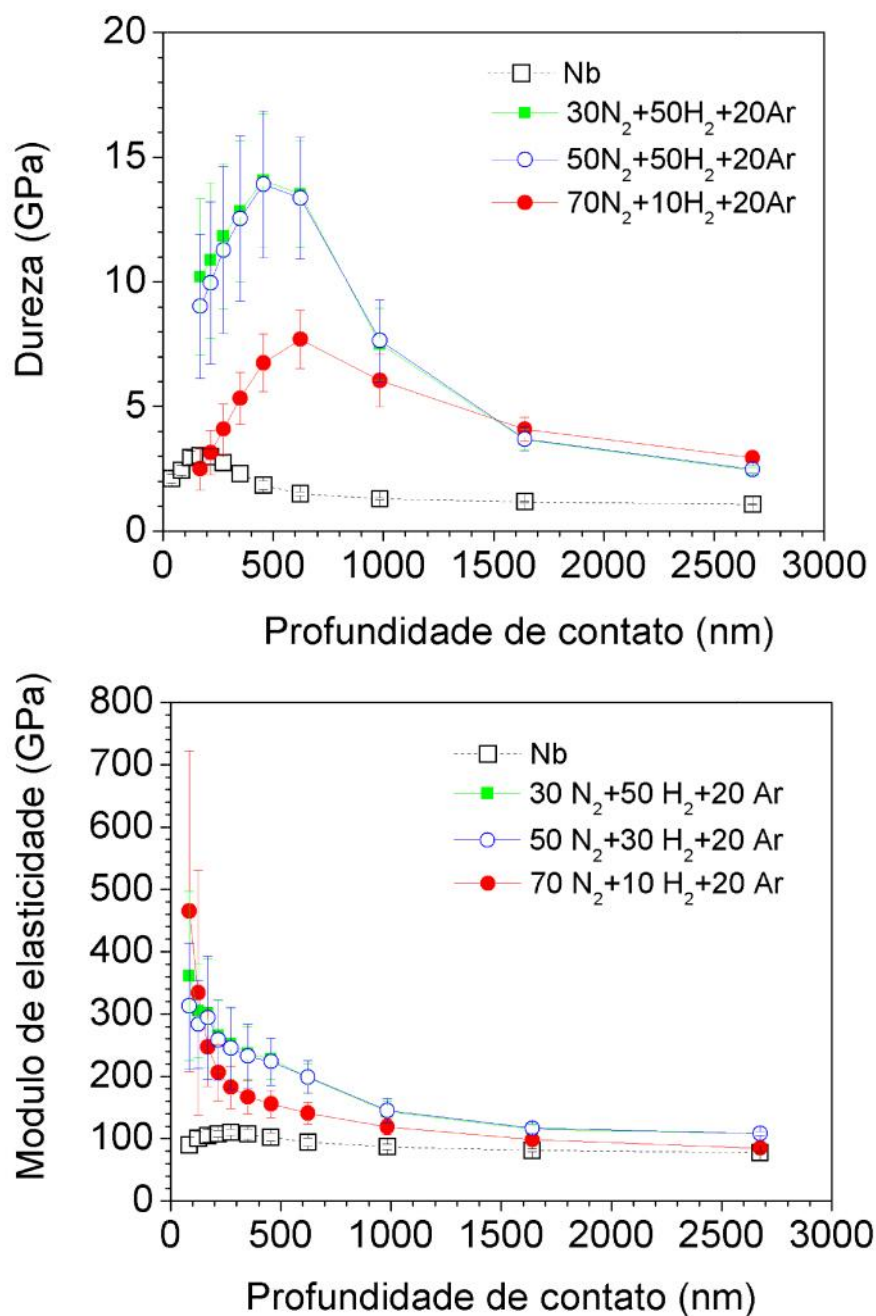
i) Valores medidos de dureza e módulo de elasticidade

A Figura 48 apresenta os resultados da caracterização por nanoindentação para série VMG, mostra o perfil de dureza em função da profundidade de contato e, também, o perfil do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato. As medidas de dureza e do módulo de elasticidade, para amostras nitretadas, tendem a aproximar-se dos resultados encontrados para o substrato numa profundidade de 2500 nm.

Para caracterização por nanoindentação para as amostras de nióbio nitretadas por plasma, na série VTA, com a mistura gasosa de 30%N₂ + 50%H₂ + 20%Ar, numa profundidade de 400 nm, exibiu um pico de dureza máxima de 14 (3) GPa e o módulo de elasticidade da ordem de 350 (100) GPa, para profundidade aproximada de 100 nm. Na próxima condição estudada, com a mistura gasosa de 50%N₂ + 30%H₂ + 20%Ar, numa profundidade de 400 nm, exibe um valor de dureza máxima de 14 (3) GPa e o módulo de elasticidade encontrado, com valor da ordem de 300 (100) GPa, para profundidade aproximada de 100 nm.

A última condição estudada nesta série foi realizada com a mistura gasosa de 70%N₂ + 10%H₂ + 20%Ar, e teve a menor dureza medida com valor de 7,5 (1) GPa, a uma profundidade aproximada de 550 nm. Para o módulo de elasticidade, o valor encontrado foi da ordem de 450 (200) GPa, para profundidade aproximada de 100 nm.

FIGURA 48 - Medidas de nanodureza e módulo de elasticidade para série VMG, estudo da variação da mistura gasosa.



O aumento da dureza confirma a existência da camada nitretada, e esta dureza representa o conjunto composto por camada e substrato de nióbio. O nitreto de nióbio apresenta elevada dureza, com aproximadamente 35 GPa [15], em contraste com o nióbio puro 1,3 GPa. A grande variação dos resultados encontrados nas amostras, provavelmente está relacionada ao aumento de

rugosidade, e devido a nitretação por plasma, não proporcionou um bom contato entre o indentador e a amostra.

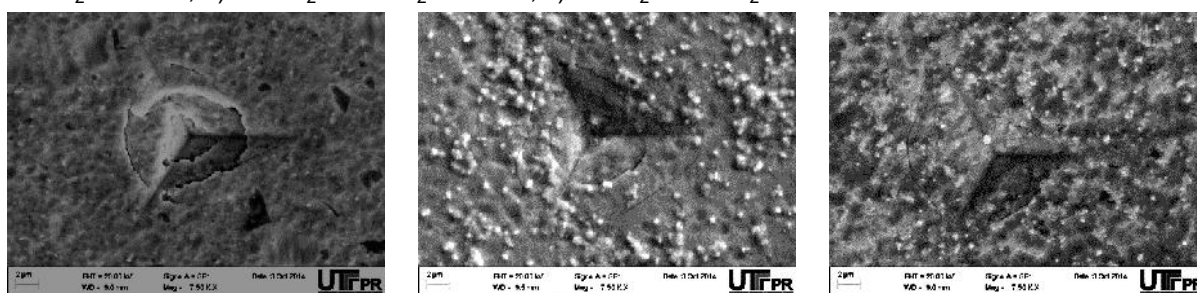
A regra empírica para estimar a espessura da camada nitretada foi confirmada aqui. Segundo esta regra, a profundidade de penetração do indentador está geralmente entre 10 e 25% da espessura total da camada [64, 65, 66, 67, 69, 70]. Isto está coerente com os valores encontrados para as amostras da série VMG, onde a razão encontrada entre o patamar (pico) de dureza e a espessura da camada fica entre 18 e 22%.

ii) Aspecto superficial das indentações

Em materiais frágeis deve-se avaliar com cuidado, se possível por meio de imagens das impressões, os limites da força que se pode aplicar para que não ocorram fraturas. Mesmo que, em caso de fraturas, o valor medido de dureza não tenha o mesmo significado deve considerar que os resultados da penetração em função da força aplicada são uma estimativa bastante adequada para o comportamento mecânico desse material sobre ação de forças localizadas [64, 65, 66].

A Figura 49(a), (b) e (c) mostra as imagens das indentações realizadas para medição de dureza, das superfícies nitretadas para 30, 50 e 70% de N_2 , respectivamente. É possível ver que as indentações possuem trincas radiais. As trincas indicam que a camada nitretada obtida tem pouca ductibilidade e espessura aproximada de 2,5 μm , e abaixo dessa camada tem-se o substrato com dureza aproximada de 85 HV.

FIGURA 49 - Detalhes das indentações de nanodureza com trincas radiais da série VMG: a) 30% N_2 + 50% H_2 + 20%Ar; b) 50% N_2 + 30% H_2 + 20%Ar; c) 70% N_2 + 10% H_2 + 20%Ar.



a)

b)

c)

Os erros de medição na técnica de nanoindentação estão relacionados principalmente a rugosidade e as trincas nas indentações. Para fins de comparação, nota-se que filmes nanocristalinos de nitreto de nióbio (NbN) apresentam elevada dureza (36,6 GPa), elevado módulo de elasticidade (457 GPa) e uma boa recuperação elástica (71%), como apresentado em [20]. O conjunto de propriedades obtidas nas amostras nitretadas neste trabalho, como acima mencionado, confirma que as superfícies nitretadas são muito finas e com elevada dureza, assim, aparentemente, apresentam baixa ductilidade.

4.2.4.6 Caracterização por teste de resistência ao risco

i) Valores medidos

A Tabela 18 mostra os resultados do teste de resistência ao risco para série VMG, onde foi aplicada uma carga crescente com carga máxima de 400 mN, em profundidades máximas de penetração para carga máxima, no ensaio de nanoriscamento são de 2520, 2505 e 2200 nm. Os valores máximos encontrados para a profundidade do perfil residual (deformação plástica) foi de 1180, 1045 e 1190 nm. O retorno elástico ou deformação elástica apresentam os valores de 1340, 1460 e 1010 nm, para as amostras de nióbio nitretadas com as respectivas condições estudadas: a) 30%N₂ + 50%H₂+ 20%Ar; b) 50%N₂ + 30%H₂+ 20%Ar; c) 70%N₂ + 10%H₂+ 20%Ar.

TABELA 18 - Resultados do teste de resistência ao risco para série VMG.

Condição	Parâmetros		
	Profundidade total (µm)	Perfil residual (µm)	Retorno Elástico (µm)
30%N ₂ + 50%H ₂ + 20%Ar;	2520	1180	1340
50%N ₂ + 30%H ₂ + 20%Ar;	2505	1045	1460
70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar;	2200	1190	1010

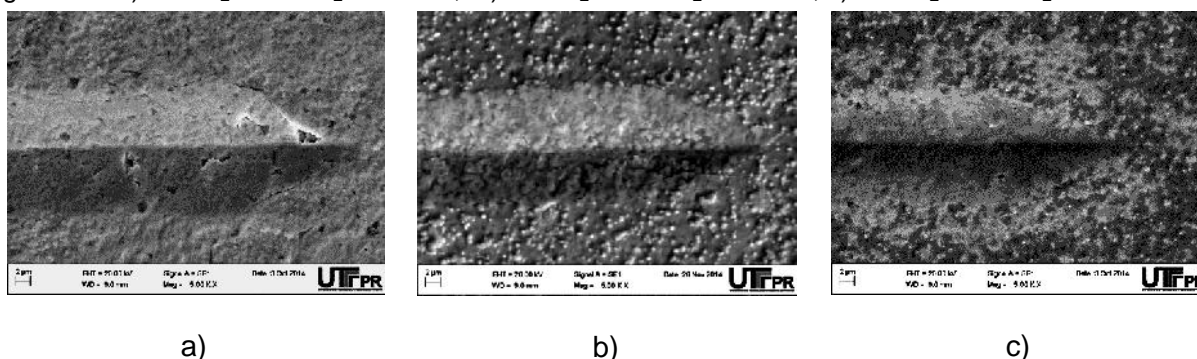
Quando comparado ao nióbio não nitretado, as amostras nitretadas mostram um aumento da resistência ao risco. Nota-se que quanto maior a porcentagem de nitrogênio, menor a profundidade total durante o teste. Para 30% de N₂, a

profundidade máxima foi de 2520 nm, e para 70 % de N_2 , a profundidade foi de 2200 nm. Esse aumento da resistência ao risco foi proporcionado, principalmente, devido ao aumento da dureza e do módulo de elasticidade, em função da camada de nitretos formados na superfície da amostra, durante a nitretação por plasma.

ii) Aspecto superficial do teste de resistência ao risco

Na imagem obtida por MEV pode-se comparar o tamanho dos riscos nas amostras nitretadas e verificar a ocorrência ou não de trincas no final do teste, onde a carga crescente atinge o valor máximo de 400 mN. Na Figura 50(a), (b) e (c) são apresentadas as imagens do teste de resistência ao risco para a série VMG, nas superfícies nitretadas para as misturas de 30, 50 e 70% N_2 , respectivamente. É possível ver pequenas trincas que ocorrem devido a característica das amostras, que tem uma camada fina e com elevada dureza sobre um substrato com baixa dureza.

FIGURA 50 - Detalhes do teste de resistência ao risco para a série VMG, com as seguintes misturas gasosas: a) 30% N_2 + 50% H_2 + 20%Ar; b) 50% N_2 + 30% H_2 + 20%Ar; c) 70% N_2 + 10% H_2 + 20%Ar.



4.2.4.7 Ensaios de cavitação nas amostras de nióbio

i) Determinação da perda de massa acumulada

A Tabela 19, apresenta os resultados encontrados para a perda de massa acumulada (PMA) em função do tempo de cavitação para amostras de nióbio não nitretado e nitretadas estudadas na série VMG.

TABELA 19 - Perda de massa acumulada para amostra não nitretada e para as amostras nitretadas da série VMG.

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
PMA (mg)	30%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0	0	0	0	0	0,05	0,1	0,1	0,1
	50%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0,2	0,2
	70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		200	220	240	360	480	600	720	840	960	
PMA (mg)	30%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0,1	0,2	0,2	0,3	1,3	4,2	8,2	15,3	25	
	50%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0,2	0,2	0,2	0,2	1,2	3,2	6,8	13,6	20,3	
	70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0,1	0,1	0,2	1,4	6,2	14,2	23,3	34,6	

Os resultados encontrados para a perda de massa acumulada (PMA), teve o valor de 43,9 mg para o nióbio não nitretado, num tempo de cavitação de 180 min. (3 h) e para amostras nitretadas por plasma para um tempo de cavitação de 960 min. (16 h). A perda de massa acumulada tem valores de: 25, 20,3 e 27,3 mg, respectivamente, para as amostras NPP com as seguintes condições de estudo: i) 30%N₂ + 50%H₂ + 20%Ar; ii) 50%N₂ + 30%H₂ + 20%Ar; iii) 70%N₂ + 10%H₂ + 20%Ar.

A Figura 51 apresenta a perda de massa acumulada (PMA) pela função do tempo de cavitação para as amostras nitretadas da série VMG e para o nióbio não nitretado. Constata-se que as superfícies de nióbio nitretadas da série VMG apresentam maior resistência à erosão por cavitação do que a superfície de nióbio não nitretado.

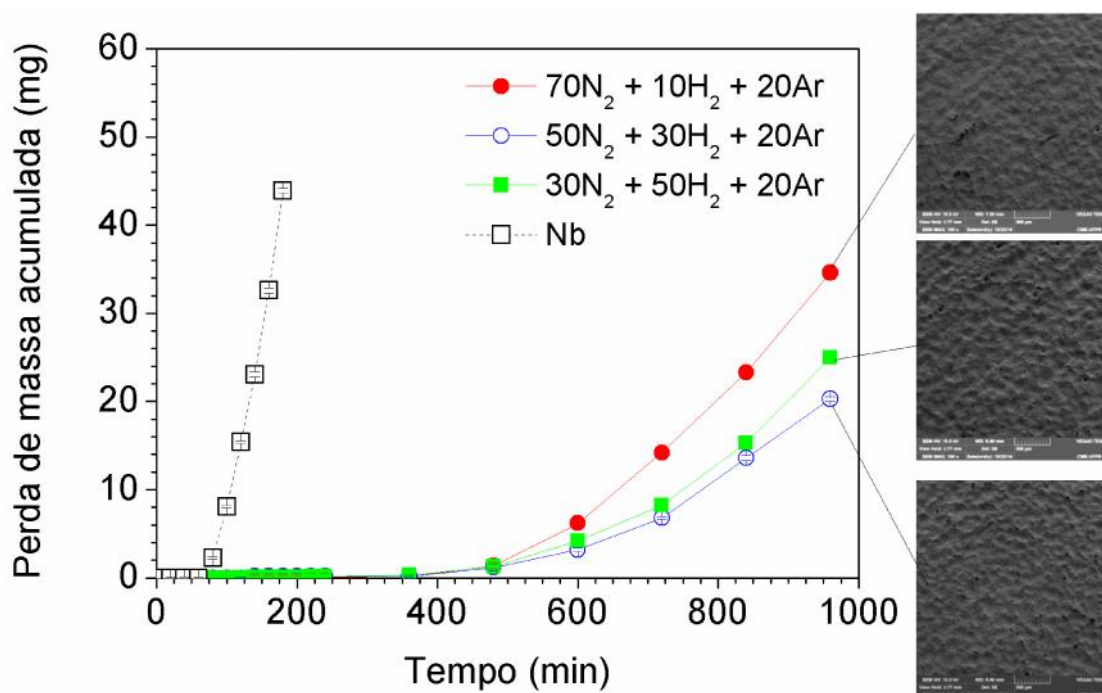
ii) Determinação da taxa média de erosão

A Tabela 20 apresenta os resultados encontrados para a taxa média de erosão (TME) como uma função do tempo de ensaio para a amostra de nióbio não nitretado e para as amostras nitretadas, estudadas na série VMG. O resultado para taxa de erosão média para a amostra não nitretada é de 14,6 mg/h, para um tempo de teste de 180 min. (3 h). Para as amostras nitretadas por plasma, desta série de estudos, as taxas de erosão média encontradas tem valores de 1,56, 1,27 e

2,15 mg/h, respectivamente, com as seguintes condições de estudo 30%, 50% e 70% de N_2 .

Quando comparado ao nióbio não nitretado, todas as amostras da série VMG apresentam uma taxa de erosão média inferior e um tempo de exposição a erosão por cavitação maior, evidenciando a maior resistência das superfícies nitretadas a erosão por cavitação.

FIGURA 51 - Curva de perda de massa acumulada pelo tempo de ensaio, para a amostra de nióbio não nitretado e as amostras nitretadas da série VMG.



iii) Determinação do período de incubação e da taxa de erosão máxima

Para completar a análise, a Tabela 21 apresenta resultados que indicam que o período de incubação do nióbio não nitretado foi de 70 min. Para as amostras nitretadas da série VMG, o período de incubação apresentou os valores variando entre 490 até 515 min., apresentando um acréscimo da ordem de 7 vezes a mais que o valor encontrado para o nióbio não nitretado.

A taxa máxima de erosão teve resultado da ordem de 28,8 mg/h para o nióbio não nitretado. Para amostras nitretadas da série VMG, os valores encontrados são menores, indicando que menos massa da amostra sofre erosão por tempo de

ensaio. A taxa de erosão máxima para as amostras nitretadas são de 4,6, 3,4 e 5,1 mg/h, respectivamente, para as seguintes misturas gasosas com 30%, 50% e 70% de N₂.

TABELA 20 - Taxa média de erosão para Nb não nitretado e Nb nitretado com vários tempos de nitretação.

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)									
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
TME (mg/h)	30%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0	0	0	0	0	0,03	0,04	0,04	0,03
	50%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0	0	0	0	0	0	0,09	0,08	0,07
	70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Parâmetro	Condição	Tempo de cavitação (min)								
		200	220	240	360	480	600	720	840	960
TME (mg/h)	30%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0,03	0,05	0,05	0,05	0,16	0,26	0,51	0,95	1,56
	50%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0,00	0,00	0,03	0,15	0,20	0,43	0,85	1,27
	70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	0	0,00	0,00	0,00	0,18	0,40	0,90	1,45	2,15

Estes resultados indicam um aumento da resistência à erosão por cavitação para as amostras nitretadas em relação as amostras não nitretadas.

Com relação aos testes de cavitação da série VMG, verifica-se que os resultados encontrados para o parâmetro período de incubação estão muito próximos, e a diferença entre eles, provavelmente, é uma dispersão de resultados. A amostra que utilizou uma composição de mistura gasosa de 50%N₂ + 30%H₂ + 20%Ar; foi que apresentou menor taxa de erosão máxima, sendo o melhor resultado desta série.

TABELA 21 - Tempo de incubação nominal e taxa de erosão máxima para as amostras de nióbio não nitretado e nitretado da série VMG.

Condição	Período de incubação (min)	Taxa de erosão máxima (mg/h)
30%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	500	4,6
50%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	515	3,4
70%N ₂ + 10%H ₂ + 20%Ar	490	5,1

5 CONCLUSÃO

Foram apresentados os resultados do estudo de nitretação por plasma realizado em nióbio puro para as condições avaliadas, a fim de aumentar a resistência à erosão por cavitação. As principais conclusões estão descritas a seguir:

- Os tratamentos de NPP produziram camadas contínuas e homogêneas, e são constituídas principalmente das fases -NbN e $\text{-Nb}_2\text{N}$; A camada formada no tratamento de NPP tem aspecto uniforme, elevada dureza e elevado módulo de elasticidade;
- A variação do tempo e da temperatura de NPP resulta em maiores espessuras para a camada nitretada, conforme esperado para um processo difusivo;
- Com relação a dureza, para todas as condições de estudo, verificou-se que o processo de NPP aumentou a dureza superficial do nióbio. Os resultados de dureza obtidos pela técnica de nanoindentação, chegaram a valores de 18 (3) GPa.
- Para todas as condições de estudo realizadas neste trabalho, a nitretação por plasma leva o substrato de nióbio a ter um aumento na sua resistência à erosão por cavitação, devido à formação de uma camada com aspecto homogêneo de nitreto de nióbio com elevada dureza;
- O mecanismo proposto para o desgaste do nióbio nitretado por plasma foi relacionado com os estágios do ensaio de cavitação.
- Para todas as condições estudadas, houve um aumento da rugosidade superficial, devido a NPP, estes incrementos são influenciados pelos parâmetros de processamento como tempo, temperatura e composição da mistura gasosa;

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa podem ser listados:

Continuar os estudos da influência dos parâmetros de tratamento sobre as propriedades da camada nitretada, realizando tratamentos para verificar a influência da pressão e a temperatura de nitretação. O parâmetro temperatura tem influência na formação de novas fases nas amostras e na espessura das camadas obtidas. Utilizar um reator de tratamento por plasma, dotado de sistema de resfriamento auxiliar, para realizar tratamentos em temperaturas mais altas e com maior duração.

Dar continuidade aos estudos de resistência a cavitação. Realizar estudos para avaliar a resistência à corrosão e de resistência ao desgaste com temperatura elevada.

Determinar o perfil de concentração quantitativo de nitrogênio, podendo ser estudado por técnica de GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry) ou pela técnica de WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

Desenvolver uma metodologia, através da técnica de nanoindentação, para medir com maior precisão a dureza do nióbio nitretado, com o objetivo de determinar a carga crítica, onde iniciam as trincas e a tenacidade à fratura do nióbio nitretado.

REFERÊNCIAS

- [1] STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. Austrália: Butterwoth Heinemann, 2000.
- [2] BRUNATTO, S. F.; ALLENSTEIN, A. N.; ALLESNTEIN, C.L.M.; BUSCHINELLI, A. J. A. **Cavitation erosion behaviour of niobium**. *Wear*, v. 274– 275, p. 220– 228, 2012.
- [3] ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C .M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. **Plasma nitriding using high H2 content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel**. *Applied Surface Science*, v. 277, p. 15 – 24, 2013.
- [4] BORCZ, C.; LEPIENSKI C.M.; BRUNATTO, S.F. **Surface modification of pure nionium by plasma nitriding**. *Surface & Coatings Technology*, v. 224, p. 114 – 119, 2013.
- [5] NIEDERHOFER, P.; HUTH, S. **Cavitation erosion resistance of high intersticial CrMnCN austenitic stainless steels**. *Wear*. v. 301, p. 457-466, 2013.
- [6] DOS SANTOS J.F.; GARZÓN C.M.; TSCHIPTSCHIN A.P.; **Improvement of the cavitation erosion resistance of an austenitic AISI 304L stainless steel by high temperature gas nitriding**. *Mater. Sci. Eng. A Struct.*, v. 382, p. 378-386, 2004.
- [7] ALLESTEIN, A.N.; LEPIENSKI, C.M.; BUSCHINELLI, A.J. de A.; BRUNATTO, S.F.; **Improvement of the cavitation erosion resistance for low temperature plasma nitrided Ca-6NM martensitic stainless steel**. *Wear*, v. 309, p. 159-165, 2014.
- [8] NIEBUHR D.; **Cavitation erosion behavior of ceramics in aqueous solutions**. *Wear*, v. 263, p. 295-300, 2007.
- [9] KRELLA A.K.; **The new parameter to assess cavitation erosion resistance of hard PVD coatings**. *Engineering Failure Analysis*, v. 18, p. 855-867, 2011.
- [10] KARUNAMURTHY B.; HADFIELD M.; VIEILLARD C.; MORALES G.; **Cavitation erosion in silicon nitride: Experimental investigations on the mechanism of material degradation**. *Tribology International*, v. 43, p 2251-2257, 2010.
- [11] KRELLA A.; CZYZNIEWSKI A.; **Influence of the substrate hardness on the cavitation erosion resistance of TiN coating**. *Wear*, v. 263, p. 395-401, 2007.
- [12] CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em <www.cbmm.com.br> acesso em maio de 2014.
- [13] ASM Handbook. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**: ASM International, v. 2, 1992.
- [14] ASM Handbook. **Alloy Phase Diagrams**: ASM International, v. 3, 1992.

- [15] SANDU, C. S.; BENKAHOUL, M.; PARLINSKA-WOJTAN, M.; SANJINÉS, R.; Lévy, F. **Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering.** In: Surface & Coatings Technology. 2006.
- [16] ANGELKORT, C.; LEWALTER, H.; WARBICHLER, P.; HOFER, F.; BOCK, W., KOLBESEN, B.O. **Formation of niobium nitride by rapid thermal processing.** In: Spectrochimica Acta Part A, 2001.
- [17] ZHITOMIRSKY, V.N.; GRIMBERG, I.; RAPOPORT, L.; TRAVITZKY, N.A.; BOXMAN, R.L.; GOLDSMITH, S.; RAIHEL, A.; LAPSKER, I.; WEISS, B.Z.; **Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings.** In: Thin Solid Films, v. 326, p. 134-142, 1998.
- [18] CANSEVER, N.; **Properties of niobium nitride coatings deposited by physical vapor deposition.** In: Thin solid films v. 515, p. 3670-3674, 2007.
- [19] BENKAHOUL, M.; MARTINES, E.; KARIMI, A.; SANJINÉS, R.; LEVY, F.; **Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films.** In: Surface and Coatings Technology, v. 180-181, p. 178-183, 2004.
- [20] HAN, Z.; HU, X.; TIAN, J.; LI, G.; Mingyuan, G.; **Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties.** In: Surface and Coatings Technology, v. 179, p. 188-192, 2004.
- [21] ZHITOMIRSKY V. W. **Structure and mechanical properties of vacuum arc deposited NbN coatings.** Thin Solid Films, v. 326, p. 134-142, 1998.
- [22] MUSENICH, R.; FABBRICATORE G.; PARODI R.; VIVIANI M.; ZHANG B. **Growth of niobum nitrides by nitrogen-niobium reaction at high temperature.** In Journal of Alloys and Compounds, v. 209, p. 319-328, 1994.
- [23] UFUKTEPE Y.; FARHA A.H.; KIMURA S.; HAJIRI T.; KARADAG F.; MAMUN M.A.; ELMUSTAFA A.A.; MYNENI G.; ELSAYED-ALI H.E. **Structural, electronic and mechanical properties of niobium nitride prepared by diffusion in nitrogen.** In Materials Chemistry and Physics v. 141, p. 393-400, 2013.
- [24] YEH, C.L.; CHUNG, H.C.; **Synthesis of niobium carbonitride by self propagation combustion of Nb-C system in nitrogen.** Ceramics International, v. 31, p. 1031-1039, 2005.
- [25] MAMUN, M.A.; FARHA, A.H.; ER, A.O.; UFUKTEPE, Y.; GU, D.; ELSAYED-ALI, H.E.; ELMUSTAFA, A.A. **Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation.** Applied Surface Science, v. 258 p. 4308–4313, 2012.
- [26] BERGER, R.; LENGAUER, W.; ETTMAYER, P. **The Nb₄N_{3±x}->NbN_{1-x} phase transition.** In: Journal of Alloy and Compound, 1997.

- [27] JOGUET, M.; LENGAUER, W.; BOHN, M.; BAUER, J. **High-temperature reactive phase formation in the Nb-N system**. In: Journal of Alloys and Compounds, 1998.
- [28] LENGAUER, W.; BOHN, M.; WOLLEIN, B.; LISAK, K. **Phase Reactions In The Nb±N System Below 1400°C**. In: Acta mater, 2000.
- [29] SANJINE's, R.; BENKAHOUL, M.; SANDU, C.S.; SCHMID, P.E.; LÉVY, F. **Electronic states and physical properties of hexagonal -Nb₂N and -NbN nitrides**. In: Thin Solid Films, 2006.
- [30] CUCULO, A.M.; MARITATO, L.; SAGGESE, A.; VAGLIO, R.; **Properties of niobium nitrid-based josephson tunnel junctions**. Cryogenics, 1984.
- [31] BABA, K.; HATADA, R.; UDOH, K.; YASUDA, K.; **Struture and properties of NbN and Tan films prepared by ion assisted deposition**. In Physics research, v. 127/128, p. 841-845, 1997.
- [32] OLIVEIRA R.M., OLIVEIRA A.C.; CARRERI F.C., GOMES G.F., UEDA M., SILVA, M.M.N.F.; PICHON L.; TÓTH A. **Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation**. In Applied Surface Science, v. 283, p. 382– 388, 2013.
- [33] FONTALVO, G.A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, M. **High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN_x thin films**. In: Surface & Coatings Technology, 2007.
- [34] Borcz, C.; **Estudo do processo de nitretação por plasma de nióbio**. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba – PR – Brasil, 2010.
- [35] JARDIM, D., **Estudo da Obtenção de NbN por Moagem Reativa**. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba - PR – Brasil, 2007.
- [36] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [37] BRUNATTO, S. F., **Estudo e Desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco (DECO)**. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 2000.
- [38] ASM International Handbook Committee. **Surface Engineering**. United States of America: ASM International, v. 5, 1994.
- [39] SCHEUER, C.J.; CARDOSO, R.P.; ZANETTI, F.I., AMARAL, T., BRUNATTO, S.F. **Low-temperature plasma Carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate**. Surface & Coatings Technology, v. 206, p. 5085-5090, 2012.

- [40] SCHEUER, C.J.; **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma**. Dissertação de mestrado, UFPR Curitiba - PR - Brasil 2011.
- [41] SCHEUER C.J., CARDOSO R.P., MAFRA M., BRUNATTO, S.F. **AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics**. Surface & Coatings Technology, v. 206, 2012.
- [42] SUN, Y., **Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels**. In Journal of Materials Processing Technology, v. 168, p.189–194, 2005.
- [43] ASTM Standards - ASTM G32 -10 **Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus**. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/G32.htm>>. Acesso em: 28 set. 2013.
- [44] CALLISTER JR., W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, 4 ed, 1997.
- [45] DIMELFI, R.J., **On the transition to intergranular fracture during high temperature deformation**, Materials Science and Engineering, v. 158, p. 53–63, 1992.
- [46] ASM International Handbook Committee. ASM Handbook. **Fractography**. United States of America: ASM International, v. 12, 1992.
- [47] ASM International Handbook Committee. ASM Handbook. **Fatigue and Fractures**. United States of America: ASM International, v. 19, 1992.
- [48] DE SOUZA, S.A., **Ensaio Mecânico de Materiais Metálicos**, editora Edgard Blucher Ltda, 1982.
- [49] HATORI, S.; KITAGAWA, T.; **Analysis of cavitation erosion resistance of cast iron and nonferrous metals based on data based and comparison with carbon steel data**. In Wear, v. 269, p. 443-448, 2014.
- [50] DULAR, M., STOFFEL, B., SIROK, B., **Development of a cavitation erosion model**, Wear 261,p.642–655, 2006.
- [51] ESPITIA, L.A., VARELA, L., PINEDO, C.E., TSCHIPTSCHIN, A.P., **Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel**, Wear 301, p.449-456, 2013.
- [52] ESPITIA, L.A.; DONG, H.; LI, X.; PINDEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; **Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel**. In Wear, v. 345, p. 243-254, 2014.
- [53] TOMLINSON W.J.; MATTHEWS S.J.; **Cavitation Erosion of Structural Ceramics**. Ceramics International, v. 20, p. 201-209, 1994.

- [54] FATJÓ G.; HADFIELD M.; TABESHFAR K. **Pseudoplastic deformation pits on polished ceramics due to cavitation erosion**. *Ceramics International*, v. 37, p. 1919–1927, 2011.
- [55] FATJÓ, G.; HADFIELD M.; VIEILLARD, C.; SEKULIC, J. **Early stage cavitation erosion within ceramics - An experimental investigation**. In *Ceramics International*, v.35, p.3301–3312, 2009.
- [56] KARUNAMURTHY B.; HADFIELD M.; VIEILLARD C.; MORALES-ESPEJEL G.E.; KHAN Z. **Cavitation and rolling wear in silicon nitride**. *Ceramics International*, v. 36, p. 1373–1381, 2010.
- [57] JINJUN Lu, J.; GAHR, K.Z.; SCHNEIDERB, J.; **Microstructural effects on the resistance to cavitation erosion of ZrO₂ ceramics in water**. In *Wear*, v.265 p.1680 –1686, 2008.
- [58] STOUT, K.J., SULLIVAN, P.J., DONG W. ., MAINSAH, E., LUO, V., MATHIA, T., MAHOUANI, N. **The development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions**, 1993.
- [59] WHITEHOUSE, D. J. *Handbook of Surface and Nanometrology*. London: Institute of Physics Publishing, 1994.
- [60] CHIU, K.Y., CHENG, F.T., MAN, H.C., **Evolution of surface roughness of some metallic materials in cavitation erosion**, *Ultrasonics* v. 43, p. 713–716, 2005.
- [61] PATELLA, R.F., REBOUD, J.L., ARCHER, A., **Cavitation damage measurement by 3D laser profilometry**, *Wear* 246, P. 59–67, 2000.
- [62] CHIFFRE, L.; LONARDO, P.; TRUMPOLD, H.; LUCCA, D. A.; GOCH, G.; BROWN, C. A.; RAJA, J.; HANSEN, H. L. **Quantitative Characterisation of Surface Texture**. *Manufacturing Technology*. v. 49, p. 635 - 652. 2000.
- [63] SEDLACEK, M.; PODGORNIK, B; VIZINTIN, J. **Correlation between standard roughness parameters skewness and kurtosis and tribological behaviour of contact surfaces**. *Tribology International*. v. 48, p. 102-112, 2012.
- [64] SU C., HERBERT E.G., SOHN S., MANNA J.A., OLIVER W.C., PHARR, G.M. **Measurement of power-law creep parameters by instrumented indentation methods**. In *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v.61, p. 517–536, 2013.
- [65] OLIVER. W. C.; PHARR, G. M. **“An improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments”**, *Journal of Materials Research*, v. 7, p. 1564-1583, 1992.
- [66] MAMUN, A.A.; FARHA A.H.; UFUKTEPEE, Y.; ELSAYED-ALIB H.E.; ELMUSTAFA, A.A.; **Nanoindentation study of niobium nitride thin films on niobium fabricated by reactive pulsed laser deposition**. *Applied Surface Science*, v. 330, p. 48-55, 2015;

[67] SOUZA, G.B.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI C.M.; FOERSTER, C.E.; **Indentation hardness of rough surfaces produced by plasma-based ion implantation processes**, Surface & Coatings Technology, v. 204, p.3013–3017, 2010.

[68] SOUZA G.B., FOERSTER C.E., SILVA S. L. R., LEPIENSKI C. M., **Nanomechanical properties of rough surfaces**"; Materials Research, v. 9, p.159-163, 2006.

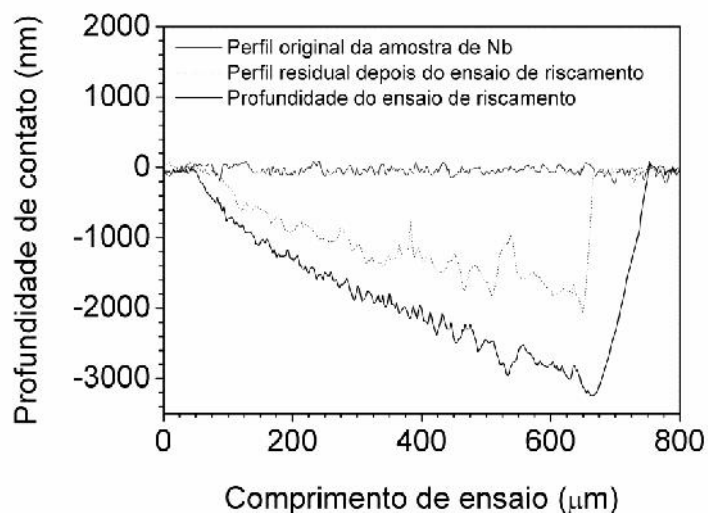
[69] MICHEL M.D., MUHLEN L.V., ACHETE C.A. and LEPIENSKI C.M., **"Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by chemical vapor deposition"**. Thin Solid, v. 496, p. 481-488, 2006.

[70] FOERSTER, C.E.; ASSMANN, A.; DA SILVA, S.L.R.; NASCIMENTO, F.C.; LEPIENSKI, C.M.; GUIMARÃES, J.L.; CHINELATTO, A.L. **AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties**. In: Surface & Coatings Technology, v. 204, p. 3004-3008, 2010.

APÊNDICE A – TESTE DE RESISTÊNCIA AO RISCO

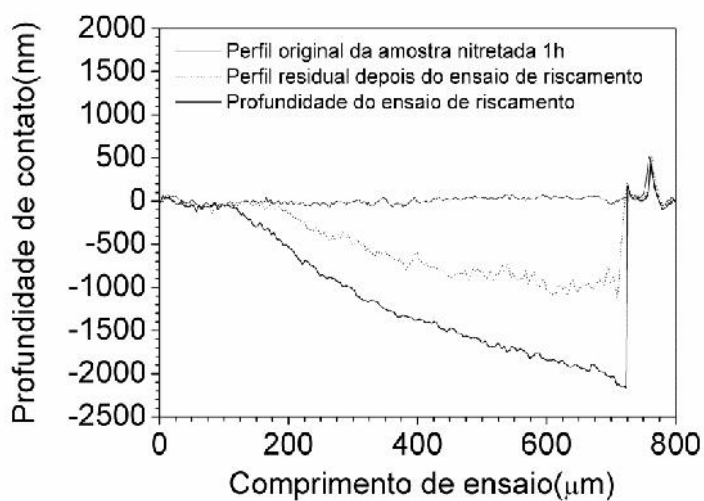
6.1 Teste de resistência ao risco para o nióbio não nitretado

FIGURA A1 - Teste de resistência ao risco do nióbio não nitretado.

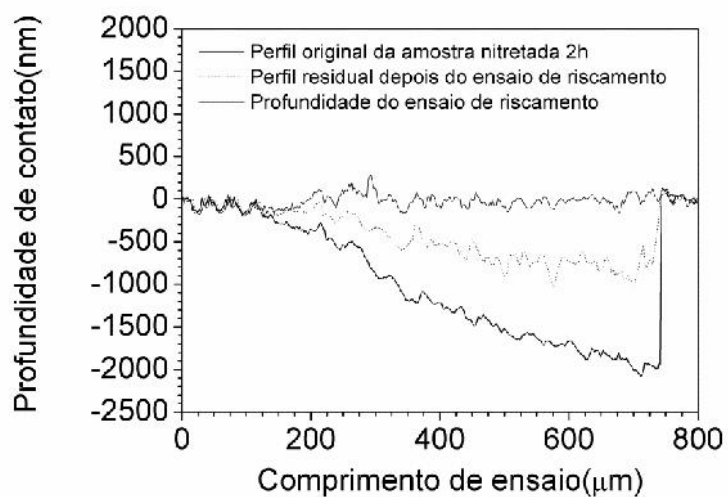


6.2 Teste de resistência ao risco para série VTO

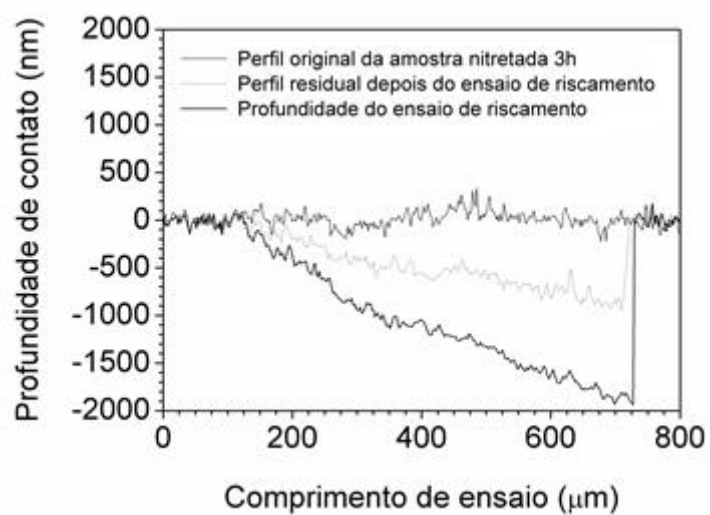
FIGURA A2 - Teste de resistência ao risco para a série VTO, das amostras nitretada nas condições: a) 1; b) 2; c) 3; e d) 4 h.



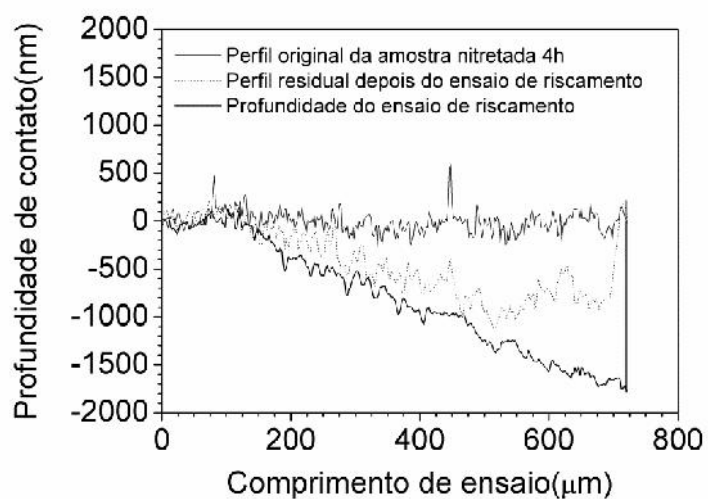
a)



b)



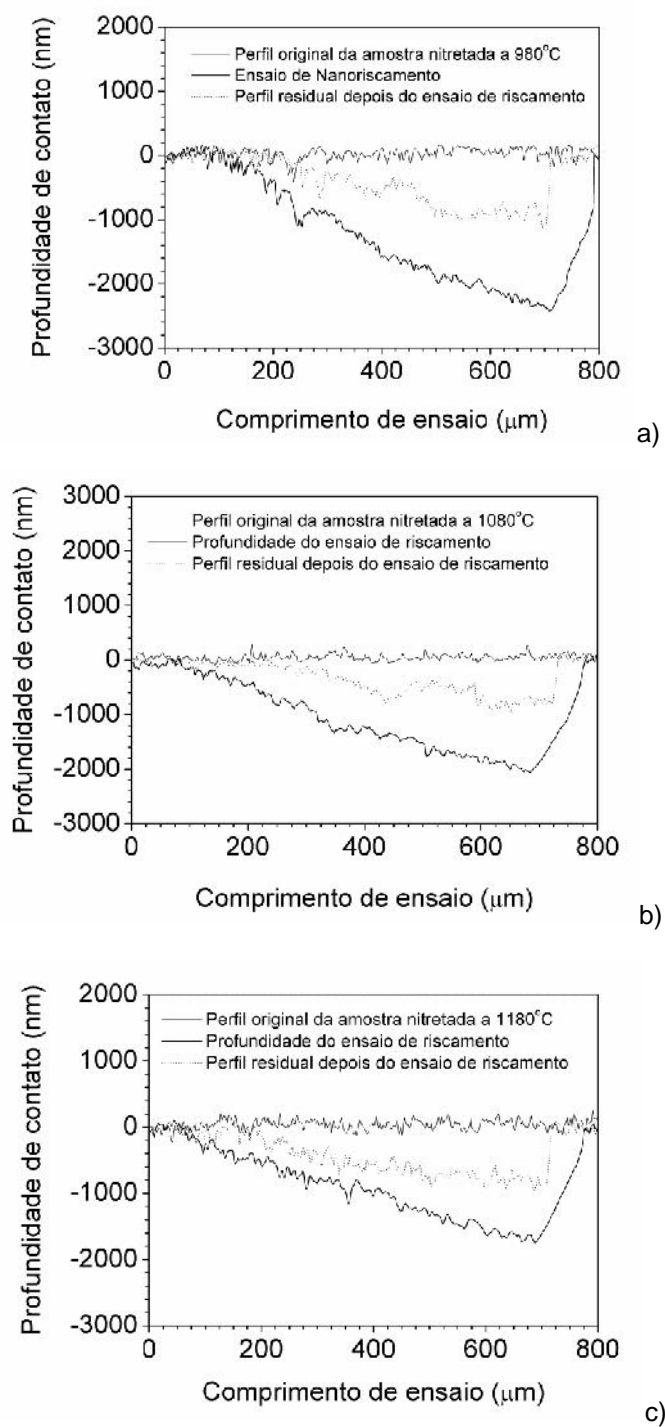
c)



d)

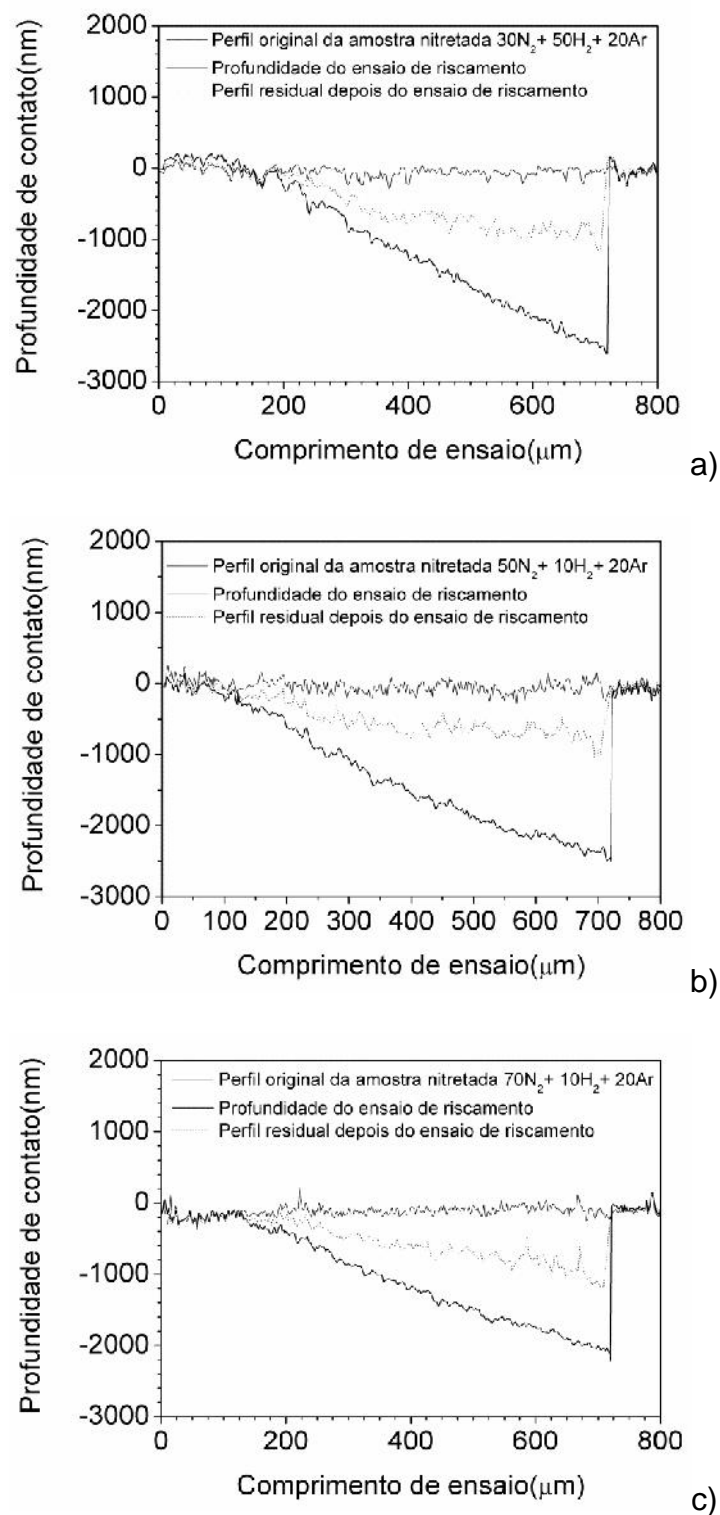
6.3 Teste de resistência ao risco para série VTA

FIGURA A3 - Teste de resistência ao risco para a série VTA, das amostras nitretada nas condições: a) 980°C; b) 1080°C; e c) 1180 °C



6.4 Teste de resistência ao risco para série VMG

Figura A4 - Teste de resistência ao risco, para a série VMG. Com as misturas gasosas: a) 30%N₂ + 50%H₂ + 20%Ar; b) 50%N₂ + 30%H₂ + 20%Ar; e c) 70%N₂ + 10%H₂ + 20%Ar.



APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA DIFUSÃO DO NITROGÊNIO EM NIÓBIO

Utilizando os resultados da série VTA, para cada temperatura de tratamento foi determinada a espessura da camada nitretada. Para obter a energia de ativação para difusão do nitrogênio foi considerada a equação, que mostra a dependência do coeficiente de difusão em relação a temperatura:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{RT}$$

onde,

D é o coeficiente de difusão (m^2s^{-1}),

D_0 é a constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2s^{-1}),

Q_d a energia de ativação para difusão (Jmol^{-1}),

R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), e

T corresponde a temperatura absoluta (K) [49, 72, 73,74].

Considerando que a espessura é proporcional à raiz quadrada do produto do coeficiente de difusão pelo tempo de tratamento, de acordo com a solução para segunda lei de Fick para a condição de concentração constante na superfície:

$$d = c \sqrt{Dt}$$

onde,

d é a espessura da camada,

D é o coeficiente de difusão,

t é o tempo de tratamento, e

c é uma constante.

$$d^2 = c' Dt$$

$$D = d^2 / c' t$$

Substituindo na equação anterior, tem-se:

$$\ln(d^2 / c't) = \ln D_o - \frac{Qd}{RT}$$

$$\ln(d^2) - \ln(c't) = \ln D_o - \frac{Qd}{RT}$$

$$2 \ln(d) = (\ln D_o + \ln c't) - \frac{Qd}{RT}$$

Com estas considerações é possível obter a equação (2).

$$\ln(d) = A - \left(\frac{Qd}{2R}\right) \frac{1}{T}$$

A energia de ativação foi determinada pela regressão linear dos dados de $\ln(d) = f(1/T)$, onde a energia de ativação para a difusão do nitrogênio em nióbio (Q_d) foi obtida através do coeficiente angular da reta. Com os dados experimentais da série VTA, onde o tratamento foi realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 90%N₂+10%H₂, tempo de 90 minutos, pressão de 15 Torr e Vpico de 700 V, obteve-se a Figura 33, onde foi plotada a variação do logaritmo da espessura da camada nitretada em função do inverso da temperatura absoluta. Uma reta foi ajustada aos pontos experimentais e pelo coeficiente angular da reta foi calculada a energia de ativação para a difusão do nitrogênio. O valor encontrado foi de $Q_d = 64,85 \text{ kJmol}^{-1}$.

APÊNDICE C – RESULTADOS DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Rugosidade da série VTO

A medição da topografia superficial, através da técnica de perfilometria 3D usada em todas as condições estudadas, apresenta os resultados contidos nas Tabelas 7, foram utilizados os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sa, Sq, Sz, Sp, Sv, Sds, Ssk, Sku.

Nota-se que os parâmetros de rugosidade variam em função do tempo de nitretação por plasma, observa-se um aumento da topografia em relação ao tempo de processamento por plasma. Para destacar as mudanças na topografia superficial, pode-se expressar o aumento em relação ao acabamento superficial inicial do nióbio não nitretado.

TABELA C1 - Parâmetros de rugosidade medidos na superfície nitretada e Sa, Sq, Ssk e Sku, Sz, Sv, Sp, Sds.

Parâmetro	Sa (µm)		Sq (µm)		Ssk		Sku	
Condição	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN
Nitretado 1 h	0,059 (0,008)	0,095 (0,01)	0,073 (0,006)	0,11 (0,009)	- 0,79 (0,15)	- 0,60 (0,35)	4,62 (1,50)	4,35 (1,26)
Nitretado 2 h	0,053 (0,006)	0,096 (0,01)	0,069 (0,008)	0,12 (0,008)	- 0,86 (0,17)	- 0,42 (0,20)	5,20 (1,85)	4,30 (0,60)
Nitretado 3 h	0,050 (0,009)	0,18 (0,01)	0,074 (0,005)	0,23 (0,02)	- 0,87 (0,25)	- 0,37 (0,20)	4,60 (1,95)	4,10 (0,09)
Nitretado 4 h	0,056 (0,005)	0,26 (0,02)	0,067 (0,007)	0,33 (0,02)	- 0,84 (0,21)	- 0,02 (0,15)	5,45 (1,70)	3,45 (0,40)

Parâmetro	Sz (µm)		Sv (µm)		Sp (µm)		Sds (1/mm ²)	
Condição	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN
Nitretado 1 h	0,62 (0,09)	0,77 (0,11)	0,37 (0,07)	0,43 (0,11)	0,25 (0,01)	0,35 (0,02)	10370 (250)	11135 (220)
Nitretado 2 h	0,58 (0,05)	0,90 (0,07)	0,41 (0,04)	0,53 (0,07)	0,17 (0,01)	0,37 (0,03)	10993 (425)	12925 (630)
Nitretado 3 h	0,61 (0,08)	1,75 (0,09)	0,38 (0,05)	0,92 (0,09)	0,23 (0,02)	0,83 (0,05)	11280 (480)	17020 (685)
Nitretado 4 h	0,60 (0,07)	2,42 (0,25)	0,40 (0,06)	1,11 (0,05)	0,20 (0,01)	1,31 (0,25)	10905 (445)	19700 (745)

De acordo com a Tabela C1, para as amostras nitretadas, os valores encontrados para o parâmetro de rugosidade Sa, são da ordem de 1,6 (1 h), 1,8 (2 h), 3,6 (3 h), e 4,6 (4 h) vezes superior, em relação ao verificado para as amostras de nióbio não nitretado. Para os valores do parâmetro de rugosidade Sq são da ordem de 1,5 (1 h), 1,7 (2 h), 3,1 (3 h), e 4,9 (4 h) vezes superior, em relação ao verificado para as amostras de nióbio não nitretado. Para as amostras nitretadas, foram observados valores dos parâmetros de rugosidade Sv, Sp, Sz e Sds. Os valores apresentados na Tabela C1 são de ordem superior ao verificado para as amostras de nióbio não nitretado, indicando uma presença maior de cumes de

acordo com o tempo de nitretação. O aumento é expresso em relação ao acabamento superficial inicial do nióbio não nitretado. O parâmetro Sz apresenta um aumento da ordem de 1,2 (1h), 1,5 (2h), 2,9 (3h) e 4,0 (4h). Para o parâmetro Sv, verifica-se um aumento da ordem de 1,2 (1h), 1,3 (2h), 2,3 (3h) e 2,8 (4h). E para o parâmetro Sp, tem-se um aumento da ordem de 1,4 (1h), 2,0 (2h), 3,6 (3h) e 6,6 (4h). Comparando os aumentos relativos de Sp e Sv, durante a nitretação por plasma, observa-se um aumento maior dos picos (Sp) em relação aos vales (Sv).

O parâmetro acabamento superficial Sds, na Tabela C1 nota-se que para o tempo de processamento de 1h temos um aumento do parâmetro Sds de 1,1 em relação ao nióbio não nitretado. De maneira semelhante temos um aumento da ordem de 1,2 (2h), 1,5 (3h), e 1,8 (4h). Este parâmetro reforça o fato de que há aumento de cumes em relação a vales durante o processo de nitretação por plasma. O incremento observado para todos os parâmetros de acabamento estudados, na superfície das amostras nitretadas, concorda com a presença de ilhas de átomos na superfície tratada.

Rugosidade da série VTA

Para avaliar as mudanças na morfologia na superfície ocorridas com as diferentes temperaturas usadas no processamento por plasma, vamos usar os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sa, Sq, Sz, Sp, Sv, Sds, Ssk, Sku.

Na Tabela C2 o parâmetro de rugosidade Sz, mostra um aumento da ordem de aproximadamente 1,34 (980 °C), 1,44 (1080 °C) e 1,67 (1180 °C) e para as amostras nitretadas, os valores encontrados para o parâmetro de rugosidade Sa, tem um aumento da ordem de 1,28 (980 °C), 1,30 (1080 °C) e 1,60 (1180 °C) em relação ao verificado para as amostras de Nb não nitretado. Para o parâmetro acabamento superficial Sv, verifica-se um aumento da ordem de aproximadamente 1,30 (980 °C), 1,28 (1080 °C) e 1,30 (1180 °C). Para o parâmetro acabamento superficial Sp, de acordo com a Tabela 14 apresenta um aumento da ordem de aproximadamente 1,77 (980 °C), 1,88 (1080 °C) e 2,46 (1180 °C). Já o parâmetro Sds demonstra um aumento da ordem de aproximadamente 1,14 (980 °C), 1,20 (1080 °C) e 1,34(1180 °C).

De acordo com a Tabela C2, para as amostras nitretadas, foram observados valores Sv, Sp, Sz e Sds. Os valores apresentados são de ordem superior ao

verificado para as amostras não nitretado. Indicando a presença maior de cumes de acordo com o tempo de nitretação. A tendência de aumento nos valores do parâmetro Ssk ("skewness") indica a maior presença de picos em relação a vales, quando eleva-se a temperatura de tratamento.

A Tabela C2 apresenta um valor de -0,98 para o nióbio puro, com a temperatura de nitretação de 980 °C(-0,98) não houve alteração significativa desse parâmetro, apresentando diferenças mais relevantes para as temperaturas de 1080 °C (-0,42) e 1180 °C (-0,27). O valor negativo do parâmetro Ssk indica a maior presença de vales profundos e picos achatados. Quando o valor do parâmetro Ssk se aproxima do zero, tem-se uma distribuição simétrica de alturas contendo a mesma quantidade de picos e vales.

TABELA C2 - Parâmetros de rugosidade medidos nas superfície nitretada Sa, Sq, Ssk, Sku, Sz, Sv, Sp e Sds. Estas medições para série VTA.

Parâmetro	Sa (µm)		Sq (µm)		Ssk		Sku	
Condição	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN
980 °C	0,109 (0,006)	0,140 (0,01)	0,140 (0,01)	0,180 (0,01)	-1,065 (0,04)	-0,990 (0,01)	5,00 (0,25)	4,34 (0,40)
1080 °C	0,115 (0,007)	0,150 (0,01)	0,150 (0,01)	0,200 (0,01)	-0,930 (0,02)	-0,880 (0,02)	4,63 (0,10)	4,55 (0,05)
1180 °C	0,107 (0,008)	0,170 (0,01)	0,140 (0,01)	0,220 (0,02)	-0,960 (0,04)	-0,270 (0,11)	4,62 (0,13)	4,07 (0,06)

Parâmetro	Sz (µm)		Sv (µm)		Sp (µm)		Sds (1/mm ²)	
Condição	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN
980 °C	0,970 (0,08)	1,300 (0,06)	0,660 (0,05)	0,860 (0,05)	0,305 (0,02)	0,540 (0,05)	11780 (460)	13480 (380)
1080 °C	1,050 (0,04)	1,510 (0,05)	0,710 (0,03)	0,910 (0,04)	0,330 (0,01)	0,620 (0,04)	12000 (200)	14350 (435)
1180 °C	1,025 (0,07)	1,710 (0,07)	0,710 (0,04)	0,920 (0,04)	0,320 (0,03)	0,790 (0,04)	11930 (490)	15950(275)

O parâmetro Sku na Tabela 14, para valores de Sku > 3, indica a presença de vales profundos e picos achatados. Na amostra de nióbio não nitretado o valor de Sku é 4,75 e com o aumento do valor de temperatura, tem-se o aumento dos valores de Sku, chegando a um valor de 3,45, para a temperatura de 1180 °C.

Rugosidade da série VMG

Para fins comparativos, os resultados obtidos para a amostra tratada por 2 h da série VTO, cuja espessura da camada nitretada é 2,25 (0,12) µm, nesta série a mistura gasosa utilizada foi de 90%N₂+10%H₂ (0%Ar), o tempo, a temperatura e demais parâmetros do tratamento de nitretação por plasma são iguais aos da série VMG. As amostras da série VMG, que tiveram a adição de Argônio na mistura

gasosa, tiveram um acréscimo na espessura da camada, indicando que ele auxilia na difusão do nitrogênio no substrato de nióbio. Para avaliar as mudanças, na topografia superficial, ocorridas no processamento por plasma, foram utilizados os seguintes parâmetros de rugosidade 3D: Sa, Sq, Sz, Sp, Sv, Sds, Ssk, Sku. Na tabela C3 estão representados os resultados para série VMG. Os parâmetros de rugosidade Sa e Sz foram representados na Figura 46, variando o parâmetro de rugosidade em função da porcentagem de nitrogênio usada para a mistura gasosa no tratamento de NPP. De modo geral, observa-se um incremento maior dos parâmetros de rugosidade quando a composição da mistura gasosa apresentou uma menor quantidade de nitrogênio. De acordo com a Tabela C3, para as amostras nitretadas, os valores encontrados para o parâmetro de rugosidade são da ordem de 2,00 (30%N₂), 1,63 (50%N₂) e 1,75 (70%N₂) vezes superior, em relação ao resultado verificado para as amostras de nióbio não nitretado. Para os valores do parâmetro de rugosidade Sq são da ordem de 2,20 (30%N₂), 2,10 (50%N₂) e 2,00 (70%N₂) vezes superior, em relação ao verificado para as amostras de nióbio não nitretado.

TABELA C3 - Série VMG, parâmetros de rugosidade medidos nas superfícies nitretadas: Sa, Sq, Ssk e Sku, Sz, Sv, Sp, Sds.

Parâmetro Condição	Sa (µm)		Sq (µm)		Ssk		Sku	
	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN
30	0,09 (0,007)	0,16 (0,015)	0,12 (0,009)	0,22 (0,01)	- 1,03 (0,06)	- 0,93 (0,15)	4,95 (0,17)	4,55 (0,5)
50	0,10 (0,005)	0,15 (0,009)	0,13 (0,006)	0,21 (0,009)	-1,40 (0,14)	-1,06 (0,14)	6,10 (0,60)	5,1 (0,3)
70	0,09 (0,005)	0,14 (0,009)	0,12 (0,007)	0,20 (0,009)	- 1,03 (0,05)	- 0,27 (0,12)	4,83 (0,01)	3,9 (0,2)

Parâmetro Condição	Sz (µm)		Sv (µm)		Sp (µm)		Sds (1/mm ²)	
	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN	Nb	NbN
30	0,90 (0,08)	1,58 (0,07)	0,60 (0,03)	0,92 (0,02)	0,29 (0,04)	0,66 (0,05)	12485 (540)	16250 (780)
50	0,94 (0,04)	1,52 (0,12)	0,70 (0,04)	0,86 (0,08)	0,27 (0,08)	0,57 (0,10)	10640 (430)	16210 (1180)
70	0,87 (0,06)	1,49 (0,06)	0,60 (0,03)	0,77 (0,02)	0,27 (0,02)	0,72 (0,06)	12410 (280)	16710 (260)

Na Tabela C3, verifica-se um aumento da ordem de 2,25 (30%N₂), 2,17 (50%N₂) e 2,14 (70%N₂) para o parâmetro acabamento superficial Sz. O parâmetro Sv apresenta um aumento da ordem de 1,84 (30%N₂), 1,72 (50%N₂) e 1,52 (70%N₂). E o parâmetro Sp tem um aumento da ordem de 2,75 (30%N₂), 2,37 (50%N₂) e 3,10 (70%N₂). De maneira semelhante tem-se um aumento da ordem de 1,40 (30%N₂), 1,37 (50%N₂) e 1,37 (70%N₂) para o parâmetro acabamento superficial Sds. A variação verificada nestes parâmetros (Sz, Sp, Sds) reforçam o

fato de que há um aumento de cumes em relação a vales durante o processo de nitretação. Os resultados para o parâmetro Ssk, mostrados na Tabela C3, apresentam o valor negativo de -1,08, para amostra de nióbio não nitretado. Nas superfícies NPP, o parâmetro Ssk foi alterado para um valor próximo de -0,33 e mostra uma tendência de aumento, que representa uma superfície apresentando picos elevados e/ou vales preenchidos. Para $Sku > 3$, como os valores verificados na série VMG, a altura da curva de distribuição em relação à linha média é equilibrada, isso significa que há ocorrências de diversos picos altos e muitos vales profundos.

APÊNDICE D – TABELA RESUMO DOS RESULTADOS

TABELA D1 - Resumo dos resultados das séries estudadas, a tabela apresenta as variações relativas dos parâmetros em relação ao Nb não nitretado e espessura de camada.

Série	Condição	PI	TEM	Sz	e (µm)
VTO	1 h	4,3	6,7	1,2	1,4
	2 h	4,3	7	1,5	2,3
	3 h	4,3	9,3	2,9	2,5
tempo 90 min	980 °C	3,6	3,3	1,4	2,2
VTA	1080 °C	5,4	8,4	1,5	2,7
	1180 °C	8	14,7	1,7	3,3
tempo 120 min	30%N ₂	5,5	6,3	2,25	2,7
VMG	50%N ₂	5,7	7,4	2,17	2,6
1080 °C	70%N ₂	5,4	5,8	2,14	2,5

A série VTA apresentou a maior dispersão de resultados, ficando evidente a importância da temperatura de nitretação, com relação ao aumento da resistência a cavitação a amostra nitretada a 1180 °C, apresentou o melhor resultado, o período de incubação (PI) aumentou 8 vezes e a taxa de erosão máxima (TEM) diminuiu 14,7 vezes, em relação ao Nb. Esse aumento na resistência é devido a camada nitretada tem aspecto homogêneo, elevada dureza e elevado módulo de elasticidade, reforçando a superfície da amostra, conseqüentemente aumentando a resistência a cavitação. É também a amostra que apresenta maior espessura de camada e o aumento relativo da rugosidade de 1,7 vezes em relação ao Nb. A série VMG, os resultados do período de incubação (PI) e da taxa de erosão máxima (TEM) estão próximos, assim como a espessura de camada obtida, indicando que a diferença deve-se a uma dispersão de resultados. A adição de argônio na mistura gasosa utilizada influencia o aumento da rugosidade. Na série VTO, estudo do tempo de nitretação nota-se que o período de incubação (PI) é o mesmo para as amostras estudadas, e a taxa de erosão máxima (TEM) teve uma melhora para maiores tempos de tratamento. Observa-se um aumento considerável da rugosidade superficial conforme aumenta o tempo de tratamento. O aumento da rugosidade na superfície favorece a formação de bolhas e é prejudicial na resistência a cavitação.

APÊNDICE E – ESTUDO POR MEV DO MECANISMO DE DESGASTE DEVIDO À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DE NIÓBIO NITRETADO POR PLASMA

Com o objetivo de investigar o mecanismo de desgaste gerado pela exposição no nióbio nitretado por plasma a erosão por cavitação, este estudo foi realizado procurando relacionar os diferentes estágios do ensaio de cavitação com o tipo de falha e desgaste que está ocorrendo na superfície da amostra nitretada, durante o ensaio de cavitação, usando imagens obtidas pela técnica de MEV.

Para isso utilizou-se imagens das três séries estudadas neste trabalho. Para analisar o mecanismo de desgaste de erosão por cavitação considerou-se as superfícies nitretadas de nióbio que constituem o sistema em estudo formado por "camada cerâmica (NbN) + substrato metálico (Nb)". Neste caso, o conjunto de propriedades obtidas para as amostras nitretadas confirma que a camada obtida tem elevada dureza e pequena espessura, assim que, aparentemente, apresentam baixa ductilidade.

A fase de nitreto de nióbio apresenta elevado caráter covalente e tende a mostrar nenhuma deformação plástica quando submetido a cargas mecânicas. Assim, a principal forma de aliviar as tensões cíclicas, impostas devido ao ensaio de cavitação, seria por nucleação de trincas próximo à superfície.

A explicação do mecanismo de desgaste encontrado para o nitreto de silício [56] é muito parecido com o que se observou nas amostras de nióbio nitretado. Nos estágios iniciais, nota-se a presença de múltiplas trincas intergranulares e transgranulares. Desalojamento de grãos da superfície leva a formação de pequenas microcrateras resultando numa superfície mais rugosa, formando uma condição favorável a nucleação de bolhas, as quais aceleram o desgaste, desalojando mais grãos e formando mais crateras que acabam unido-se e propagando o desgaste pelas superfícies. Destaca-se que a superfície rugosa formada durante a fase inicial de erosão contribui para acelerar a erosão e a formação de pequenas crateras [10].

Nas condições estudadas onde temos o nióbio NPP, na primeira etapa do mecanismo de desgaste, durante o período de incubação, forma-se ondulações nas superfícies nitretadas, gerando trincas na superfície, que se propagam soltando

pequenos fragmentos da superfície que levam a formação de pequenas microcrateras resultando numa superfície mais rugosa.

A camada superficial sofre inicialmente deformação elástica, enquanto o substrato sofre pequenas deformações plásticas, imposta pela cavitação que transmite esforços cíclicos na superfície da amostra. Esta primeira fase está associada com o período de incubação, onde a perda de massa é tão pequena, que não é notada na balança. Como citado anteriormente, representa o acúmulo de deformação plástica e tensões internas sob a superfície [55]. Isto segue avançando e o substrato vai se deformando plasticamente. Na superfície, a deformação elástica acentuada na camada nitretada gera trincas. [8-11].

Na Figura 52 pode-se observar o aspecto ondulado, referente ao período de incubação na amostra nitretada por plasma durante 3 h, da série VTO, após 180 minutos de exposição a cavitação. A ondulação da superfície leva a formação de trincas e o surgimento de microcrateras. Estas são formadas quando o material se desprende da superfície, gerando resíduos de desgaste ("debris").

A maioria das microcrateras geradas por cavitação mostra trincas nas extensões em seus limites. O crescimento geralmente ocorre, quando duas crateras se unem, criando uma ponte entre as pequenas crateras, que pode ser por uma trinca ou mesmo através de outra cratera. Estas tendem a crescer e acabam unindo várias crateras, formando uma área desgastada através da erosão por cavitação.

Na Figura 53 é possível observar várias crateras na superfície da amostra nitretada durante 1 h, da série VTO. Após 180 minutos de cavitação, nos limites (bordas) das crateras, é possível ver a propagação de trincas que tendem a unir as crateras.

O desgaste desenvolve-se por proliferação e agrupamento de pequenas crateras [8-11], levando ao período de aceleração, quando a perda de massa é notada e começa a aumentar significativamente.

Com o objetivo de investigar o mecanismo de desgaste gerado pela exposição no nióbio nitretado por plasma a erosão por cavitação, este estudo foi realizado procurando relacionar os diferentes estágios do ensaio de cavitação com o tipo de falha e desgaste que está ocorrendo na superfície da amostra nitretada, durante o ensaio de cavitação, usando imagens obtidas pela técnica de MEV. Para

isso utilizou-se imagens das três séries estudadas neste trabalho. Para analisar o mecanismo de desgaste de erosão por cavitação considerou-se as superfícies nitretadas de nióbio que constituem o sistema em estudo formado por "camada cerâmica (NbN) + substrato metálico (Nb)". Neste caso, o conjunto de propriedades obtidas para as amostras nitretadas confirma que a camada obtida tem elevada dureza e pequena espessura, assim que, aparentemente, apresentam baixa ductilidade.

A fase de nitreto de nióbio apresenta elevado caráter covalente e tende a mostrar nenhuma deformação plástica quando submetido a cargas mecânicas. Assim, a principal forma de aliviar as tensões cíclicas, impostas devido ao ensaio de cavitação, seria por nucleação de trincas próximo à superfície.

A explicação do mecanismo de desgaste encontrado para o nitreto de silício [56] é muito parecido com o que se observou nas amostras de nióbio nitretado. Nos estágios iniciais, nota-se a presença de múltiplas trincas intergranulares e transgranulares. Desalojamento de grãos da superfície leva a formação de pequenas microcrateras resultando numa superfície mais rugosa, formando uma condição favorável a nucleação de bolhas, as quais aceleram o desgaste, desalojando mais grãos e formando mais crateras que acabam unido-se e propagando o desgaste pelas superfície. Destacando que a superfície rugosa formada durante a fase inicial de erosão contribui para acelerar a erosão e a formação de pequenas crateras [10].

Nas condições estudadas onde temos o nióbio NPP, na primeira etapa do mecanismo de desgaste, durante o período de incubação, forma-se ondulações nas superfícies nitretadas, gerando trincas na superfície, que se propagam soltando pequenos fragmentos da superfície que levam a formação de pequenas microcrateras resultando numa superfície mais rugosa.

A camada superficial sofre inicialmente deformação elástica, enquanto o substrato sofre pequenas deformações plásticas, imposta pela cavitação que transmite esforços cíclicos na superfície da amostra. Esta primeira fase está associada com o período de incubação, onde a perda de massa é tão pequena, que não é notada na balança. E como citado anteriormente, representa o acúmulo de deformação plástica e tensões internas sob a superfície [55]. Isto segue avançando

e o substrato vai se deformando plasticamente. E na superfície, a deformação elástica acentuada na camada nitretada gera trincas. [8-11].

Na Figura 52 pode-se observar o aspecto ondulado, referente ao período de incubação na amostra nitretada por plasma durante 3 h, da série VTO, após 180 minutos de exposição a cavitação. A ondulação da superfície leva a formação de trincas e o surgimento de microcrateras. Estas são formadas quando o material se desprende da superfície, gerando resíduos de desgaste ("debris").

A maioria das micro crateras geradas por cavitação mostra trincas nas extensões em seus limites. O crescimento geralmente ocorre, quando duas crateras se unem, criando uma ponte entre as pequenas crateras, que pode ser por uma trinca ou mesmo através de outra cratera. Estas tendem a crescer e acabam unindo várias crateras, formando uma área desgastada através da erosão por cavitação.

Na Figura 53 é possível observar várias crateras na superfície da amostra nitretada durante 1 h, da série VTO. Após 180 minutos de cavitação, nos limites (bordas) das crateras, é possível ver a propagação de trincas que tendem a unir as crateras.

O desgaste desenvolve-se por proliferação e agrupamento de pequenas crateras [8-11], levando ao período de aceleração, quando a perda de massa é notada e começa a aumentar significativamente.

FIGURA 52 - Trincas e micro crateras de cavitação, amostra nitretada por plasma por 3h, e exposta ao ensaio de cavitação durante 180 min. Nota-se a superfície com aspecto ondulado.

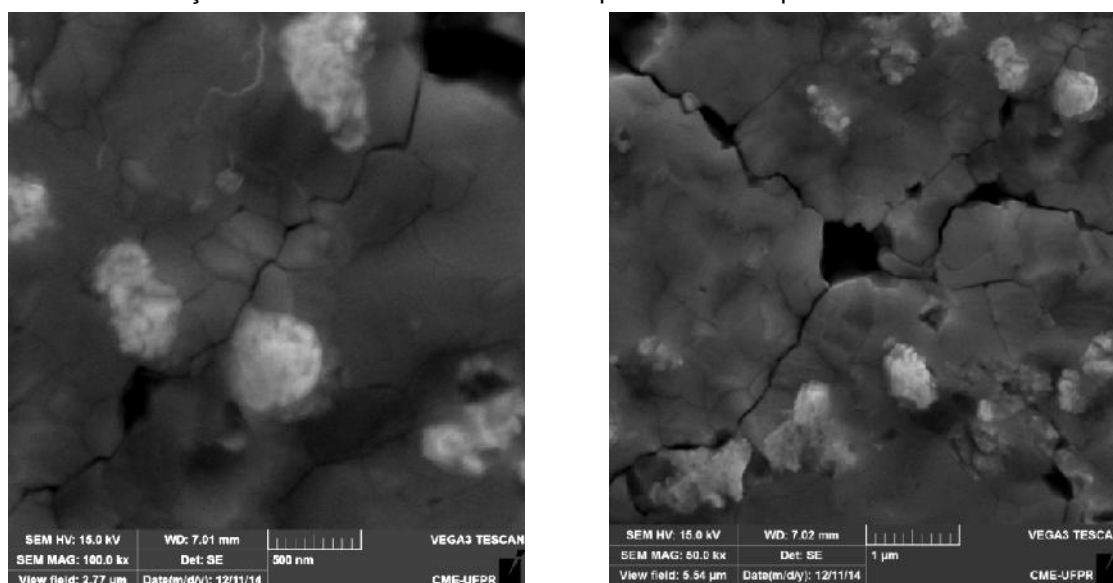
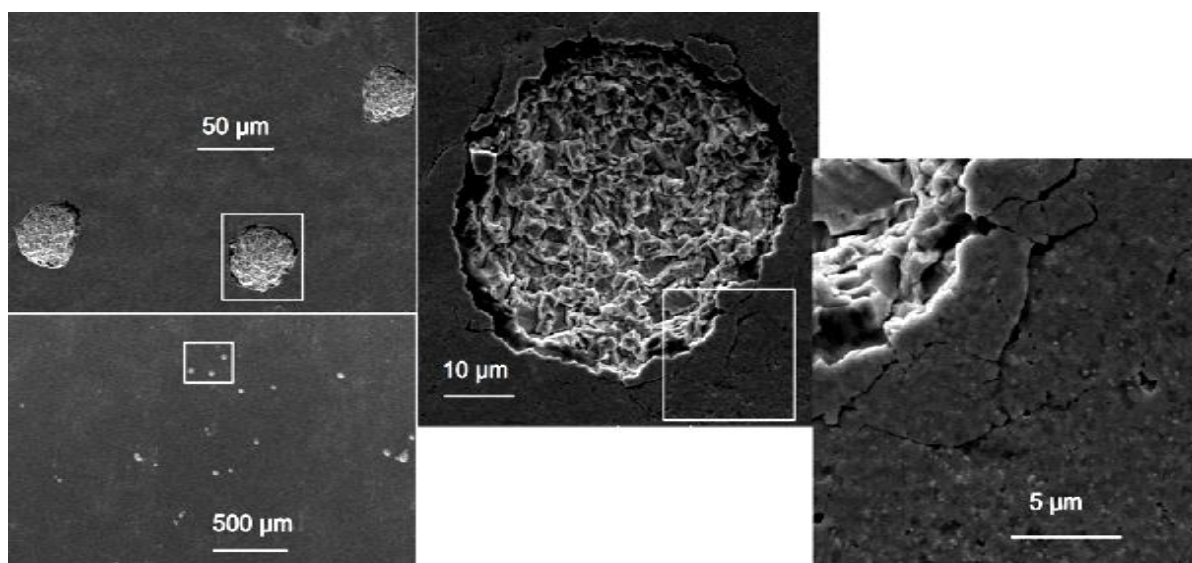
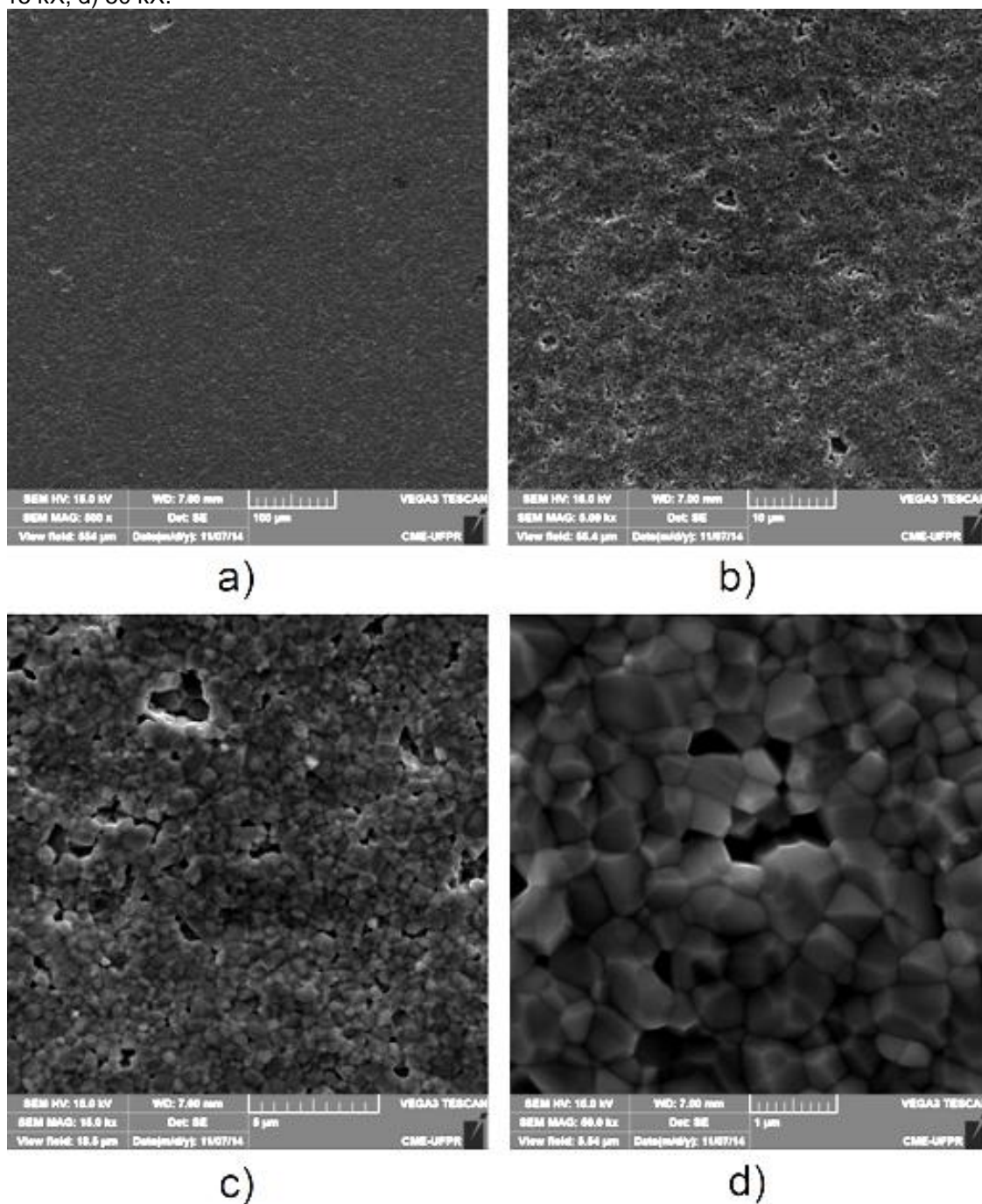


FIGURA 53 - Amostra da série VTO, nitretada por plasma durante 1 h e cavitada por 180 min. A superfície apresenta crateras ("pits") onde é possível notar as trincas propagando-se ao redor da cratera.



Na Figura 54 (a) é apresentada a imagem de uma amostra da série VTA, na condição de nitretação 1180 °C, cavitada durante 6 h. As imagens mostram a mesma região de cavitação em diferentes ampliações. Na Figura 54 (b), é possível ver pequenas crateras, para esta condição de estudo no ensaio de cavitação, a perda de massa ainda não é perceptível com o uso da balança, caracterizando o período de incubação.

FIGURA 54 - Amostra da série VTA, na condição de nitretação 1180 °C, cavitada durante 6 h. As imagens mostram a mesma região de cavitação em diferentes ampliações: a) 500 X; b) 5 kX; e c) 15 kX; d) 50 kX.



Na Figura 54 (c), a imagem foi obtida da região central da Figura 54 (b) com a maior ampliação é possível notar que a superfície está ondulada, e as crateras apresentam um aspecto de que pequenos pedaços estão sendo desalojados da superfície.

Na Figura 54 (d), a imagem foi obtida da região central da Figura 54 (c) com a maior ampliação obtida, as crateras apresentam um aspecto de fratura intergranular da ordem inferior a 1 μm .

Pode-se ver na Figura 55, a superfície da amostra da série VMG, cavitada durante 600 minutos, com a mistura gasosa composta de 30%N₂, 50%H₂ e 20%Ar. Nas Figuras 55 (a), (b) e (c) são apresentadas diversas imagens da cavitação parcial do nióbio nitretado por plasma, na qual é possível observar o agrupamento de crateras. Observa-se na Figura 55 (d), a superfície com crateras e trincas. É possível observar o processo de aumento de dimensão das crateras.

Verifica-se o desprendimento de resíduos que tendem a ficar na região do ensaio aumentando o desgaste. Na cavitação, esta etapa está associada com o estágio de aceleração.

Na Figura 56 observa-se a superfície da amostra nitretada da série VMG, exposta ao teste de cavitação durante 720 minutos, com a mistura gasosa composta de 70%N₂, 10%H₂, 20%Ar.

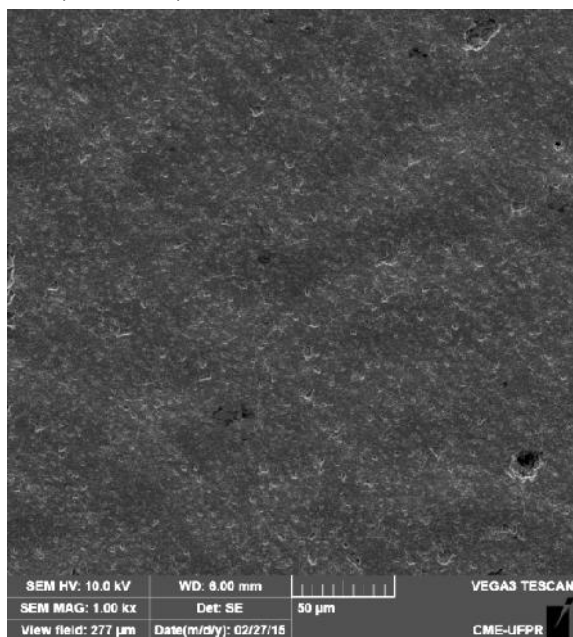
Nas Figuras 56 (a), (b) e (c) são apresentadas várias imagens da mesma região com diversas ampliações, para cavitação parcial do nióbio nitretado por plasma, na qual se pode ver o desgaste avançando devido à erosão por cavitação, causado pela união e propagação de crateras.

Observa-se na Figura 56 (d) a superfície ondulada com trincas. O desprendimento de grande quantidade de material da superfície gera crateras que apresentam características típicas de materiais frágeis. Na cavitação esta etapa está associada com o início da taxa máxima de erosão.

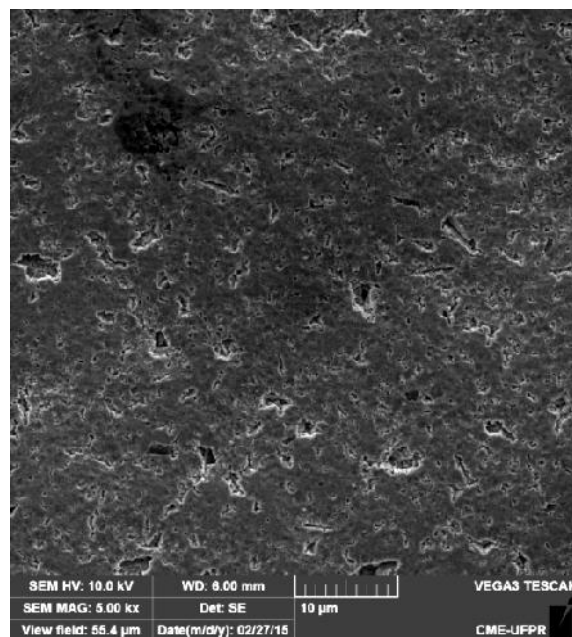
A terceira etapa é vista na Figura 57, onde ocorre a expansão deste processo, levando a um grande aumento das dimensões das crateras, e está associado ao período de máxima taxa de erosão, no ensaio de cavitação.

Na Figura 57 observa-se a amostra nitretada por 4 h, da série VTO, após 16 h de cavitação. Na Figura 57 (a), a superfície encontra-se ondulada, a camada de nitretos já foi completamente removida e mostra algumas crateras profundas, característica típica do desgaste de materiais dúcteis. Nas Figuras 57 (b), é possível ver as estrias de fadiga na região exposta à cavitação, As estrias de fadiga são um indicativo de que o nióbio exposto aos esforços cíclicos, impostos pela cavitação, sofreu encruamento antes de romper, conforme também verificado na referência [2].

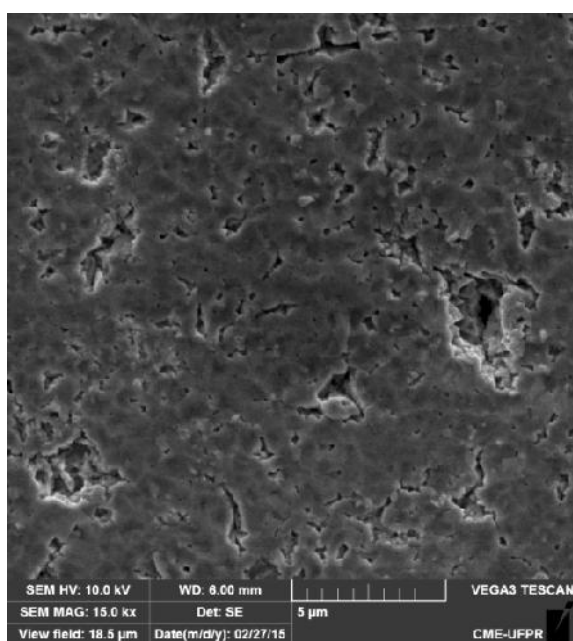
FIGURA 55 - Superfície cavitada por 600 min, da amostra da série VMG, nitretada durante 2 h, com a composição de mistura gasosa de 30%N₂, 50%H₂ e 20%Ar, em diferentes ampliações: a) 1 kX; b) 5 kX; c) 15 kX; d) 50 kX.



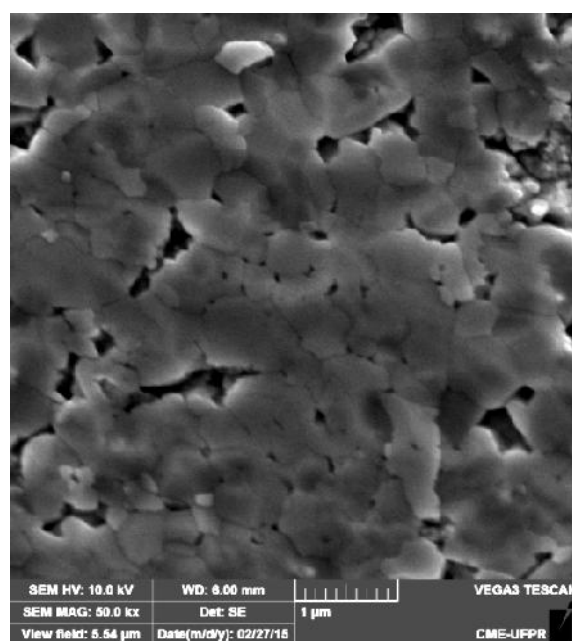
a)



b)

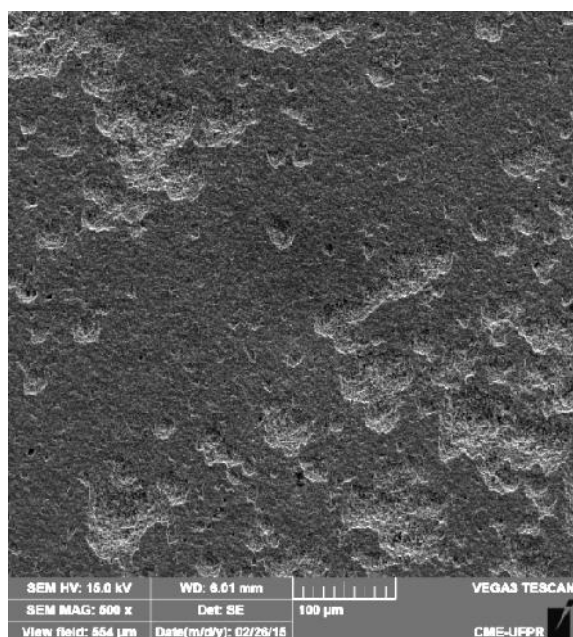


c)

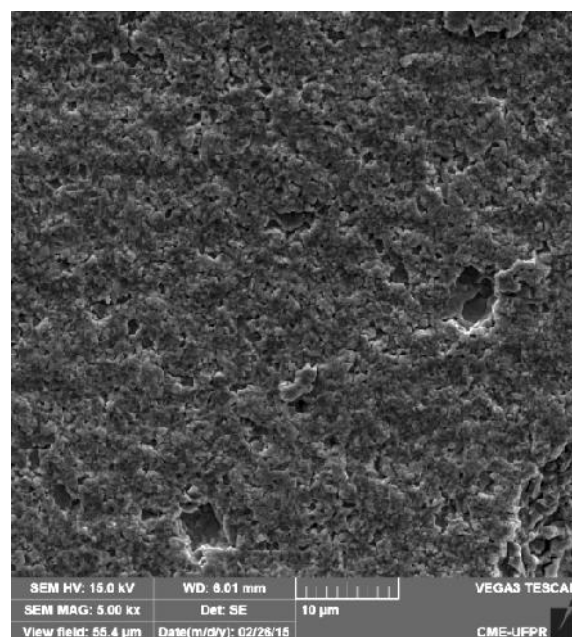


d)

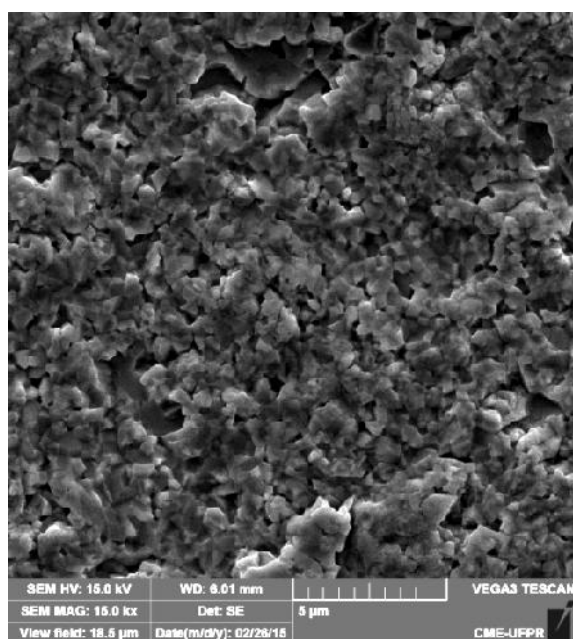
FIGURA 56 - Superfície cavitada durante 720 min, imagens na mesma região da amostra nitretada com 70%N₂ + 10%H₂ + 20%Ar, durante 2h da série VMG, em diferentes ampliações: a) 500X; b) 5 kX; c) 15 kX; d) 50 kX.



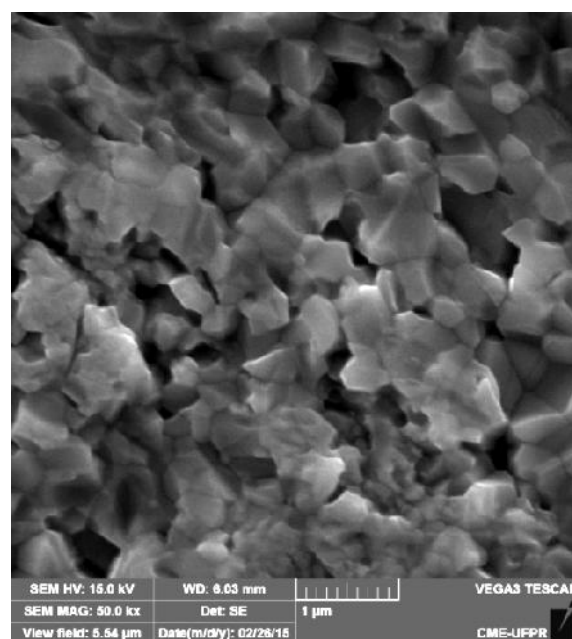
a)



b)

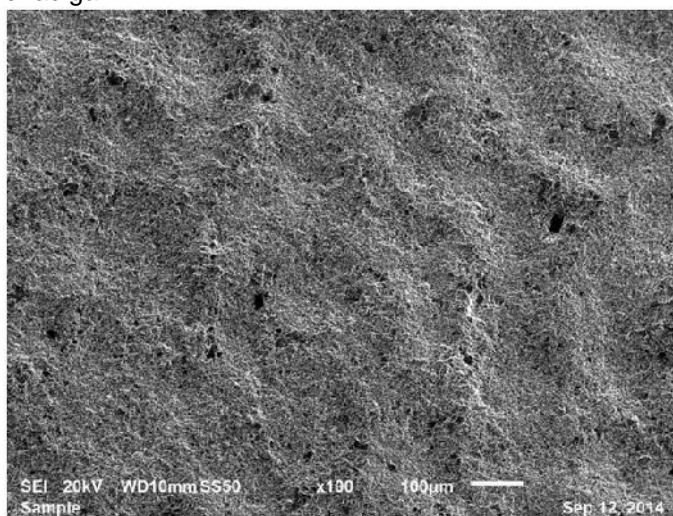


d)

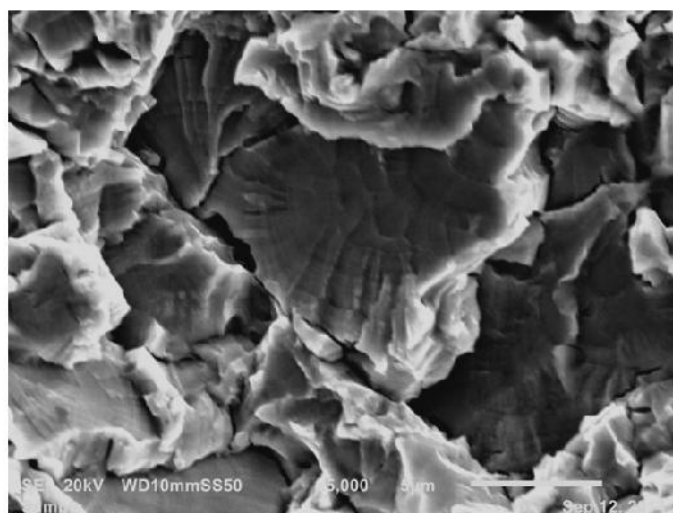


c)

FIGURA 57 - As imagens de MEV da erosão por cavitação da superfície nitretada por 4h, por tempo de teste de 960 min (16 h), com duas ampliações diferentes. a) ondulações e crateras profundas, b) Estrias ou marcas de fadiga.



(a)



(b)